

SÉRIE A, N° 535

N° D'ORDRE :

1258.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Marcel GODCHOT,

Préparateur au Laboratoire de Chimie organique
de l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES HYDRURES D'ANTHRACÈNE
ET DE LEURS DÉRIVÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *2 Mars* Février 1907, devant la Commission d'Examen.

MM. LIPPMANN,	<i>Président.</i>
HALLER,	} <i>Examinateurs.</i>
BOUVEAULT,	

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1907

791.

111

RIE A, N° 535

° D'ORDRE :

1258.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Marcel GODCHOT,

Préparateur au Laboratoire de Chimie organique
de l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES HYDRURES D'ANTHRACÈNE
ET DE LEURS DÉRIVÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 27 Mars 1907, devant la Commission d'Examen.

MM. LIPPMANN,

Président.

HALLER,

BOUVEAULT,

Examineurs.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1907



UNIVERSITÉ DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen	P. APPELL.....	Mécanique rationn.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX, Professeur.	Géométrie supér.
Professeurs honoraires.....	L. TROOST.	
	CH. WOLF.	
	RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathéma- tique et Calcul des probabilités.
	PICARD	Analyse supérieure et Algèbre supér.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathé- matique et Méca- nique céleste.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	G. BONNIER.....	Botanique.
Professeurs.....	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	KOENIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie phys.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	PELLAT.....	Physique.
	HALLER.....	Chimie organique.
	H. MOISSAN.....	Chimie.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseigne- ment P. C. N.).
	P. JANET.....	Physique (Ensei- gnement P.C.N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie phys.
	PAINLEVÉ.....	Mathém. générales.
	HAUG.....	Géologie.
	TANNERY.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	RAFFY.....	Applicat. de l'Ana- lyse à la Géométrie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	N.....	Chimie biologique.
	N.....	Zoologie, Anatomie. Physiol. comparée.
	N.....	Physique.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astro- nomie.
	LEDUC.....	Physique.
	HADAMARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
Professeurs adjoints.....	MATRUCHOT.....	Botanique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	DAGUILLON.....	Botanique.
	BOUVEAULT.....	Chimie organique.
	BOREL.....	Théorie d. fonctions
Secrétaire.....	A. GUILLET.	

A LA MÉMOIRE

DE

MON GRAND-PÈRE.

A

MA GRAND'MÈRE.

A

MES PARENTS.

A

MONSIEUR JUNGFLAISCH,

PROFESSEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
ET AU CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET MÉTIERS,
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE.

Témoignage de profonde reconnaissance
et de respectueux attachement.

PREMIÈRE THÈSE.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES

HYDRURES D'ANTHRACÈNE

ET DE LEURS DÉRIVÉS.

INTRODUCTION.

L'étude des composés hydroaromatiques était restée très incomplète jusqu'à ces dernières années; si l'on fait abstraction du groupe des carbures terpéniques, les dérivés les plus simples tels que le cyclohexane et ses homologues directs étaient à peine connus. Cette lacune tenait certainement son explication dans la préparation difficile des matières premières pouvant servir de point de départ à des travaux de recherches.

Le plus grand nombre des carbures hydroaromatiques étudiés se rencontraient dans les pétroles du Caucase ou de Galicie; mais leur séparation était extrêmement délicate. Quelques-uns avaient été néanmoins préparés synthétiquement par réduction des dérivés aromatiques correspondants. C'est ainsi que M. Berthelot, en hydrogénant la benzine au moyen de l'acide iodhydrique, avait obtenu l'hexane normal ⁽¹⁾. De même Wreden obtint le perhy-

⁽¹⁾ BERTHELOT, *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 760. — *Bull. Soc. chim.*, t. IX, p. 16. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XX, 1870.

drure de naphthaline par hydrogénation de la naphthaline au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge ⁽¹⁾.

Ces méthodes, d'application laborieuse, ne permirent à leurs auteurs que d'entrevoir les propriétés, parfois très intéressantes, des produits obtenus.

Un récent procédé d'hydrogénation, dû à MM. Sabatier et Senderens, rend chaque jour des services nombreux ; c'est ainsi qu'il permet d'obtenir très facilement la plupart des composés hydroaromatiques, en partant des dérivés aromatiques correspondants ⁽²⁾. En appliquant à des corps très variés leur méthode extrêmement ingénieuse, basée sur les propriétés catalytiques du nickel réduit, ces deux savants ont pu préparer un grand nombre de dérivés hydroaromatiques. Pour n'en citer que quelques exemples, nous indiquerons la préparation du cyclohexane, du tétrahydure de naphthaline, du tétrahydure d'acénaphène, du cyclohexanol, etc.

En utilisant la même réaction hydrogénante, M. Brunel a pu étudier, d'une façon très complète, le cyclohexane et le cyclohexanol ⁽³⁾, les thymomenthols et les thymomenthones ⁽⁴⁾ ; de même, M. Leroux s'est livré à d'importants travaux sur les hydrures de naphthaline et les hydronaphtols ⁽⁵⁾ ; M. Breteau, sur les hydrures de phénanthrène ⁽⁶⁾ ; M. Eykmann, sur les cyclopentadiènes ⁽⁷⁾.

Dans le but de contribuer à la connaissance de ce

⁽¹⁾ WREDEN, *Lieb. Ann.*, t. CLX, p. 271.

⁽²⁾ SABATIER et SENDERENS, *Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 1358 ; t. CXXXII, p. 211 et 566.

⁽³⁾ BRUNEL, *Thèse de Doctorat (Fac. Sciences Paris, 1905)*.

⁽⁴⁾ BRUNEL, *Comptes rendus*, t. CXXXVII, p. 1268.

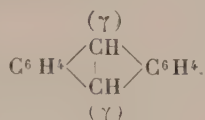
⁽⁵⁾ LEROUX, *Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 672 ; t. CXL, p. 590 ; t. CXLI, p. 46-47.

⁽⁶⁾ BRETEAU, *Comptes rendus*, t. CXL, p. 912.

⁽⁷⁾ EYKMANN, *Chemisch. Weekblad*, t. I, p. 7 ; *Chem. centr.*, 1903, p. 989.

groupe de substances, nous avons entrepris l'étude des hydrures d'anthracène. Les résultats que nous avons obtenus feront l'objet du présent Mémoire. Avant de les exposer, nous résumerons les travaux publiés antérieurement sur les hydrures d'anthracène et leurs dérivés.

La plupart des chimistes ayant l'habitude de désigner dans la formule de constitution de l'anthracène par la lettre γ les positions occupées par les deux atomes de carbone du noyau médian, nous nous conformerons, dans la suite, à cette notation, d'ailleurs très commode :



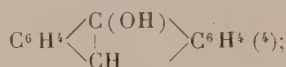
Historique. — Bien que le nombre des hydrures d'anthracène prévus par la théorie soit très élevé, quatre seulement se trouvent actuellement décrits dans la littérature chimique. Parmi ces hydrures, seul le dihydrure d'anthracène γ se prépare par des procédés relativement faciles.

Le dihydrure d'anthracène γ , $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \diagup \text{CH}^2 \diagdown \\ \diagdown \text{CH}^2 \diagup \end{array} \text{C}^6\text{H}^4$, fut signalé, en 1868, par Græbe et Liebermann, au cours de leur mémorable travail sur l'anthracène ⁽¹⁾. Ces deux savants l'obtinrent par hydrogénation de l'anthracène au moyen, soit de l'alcool et de l'amalgame de sodium, soit de l'acide iodhydrique. Cet hydrure est peu important par lui-même; il présente pourtant un assez grand intérêt par suite des composés oxygénés hydroanthracéniques qui s'y rattachent et qui prennent naissance par action des différents agents réducteurs sur l'anthraquinone.

(1) GRÆBE et LIEBERMANN, *Ann. der Chem., u. Pharm.*, Suppl. Band. VII, p. 257.

L'anthraquinone, $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} C^6H^4$, signalée par Laurent, en 1835, dans les produits d'oxydation de l'anthracène ⁽¹⁾, étudiée ensuite par Anderson ⁽²⁾, puis par Græbe et Liebermann ⁽³⁾, est susceptible de donner, par réduction ménagée, différents composés hydroanthracéniques, qui peuvent être considérés comme des dérivés oxygénés du dihydrure d'anthracène γ ; cette dernière observation peut du reste s'appliquer à l'anthraquinone elle-même.

Liebermann et Gimbel, en utilisant l'action réductrice de l'étain et de l'acide chlorhydrique sur l'anthraquinone en solution acétique, préparèrent l'anthranol



ce composé alcoolique semble se comporter dans diverses réactions comme étant un acétone, de formule tautomère, $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CH_2 \end{smallmatrix} C^6H^4$, désigné généralement sous le nom d'*anthrone*.

Von Perger, en réduisant l'anthraquinone par le zinc en poudre et l'ammoniaque, obtint également un alcool hydroanthracénique, le dihydroanthranol



⁽¹⁾ LAURENT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2^e série, t. LX, 1835, p. 220 et t. LXVI, p. 148.

⁽²⁾ ANDERSON, *Edimb. Roy. Soc. Transact.*, 1861, t. XXII, p. 3 et 681.

⁽³⁾ GRÆBE et LIEBERMANN, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, Suppl. VII, p. 257.

⁽⁴⁾ LIEBERMANN et GIMBEL, *D. chem. G.*, t. XX, 1854.

⁽⁵⁾ VON PERGER, *J. prakt. Chem.*, 2^e série, t. XXIII, p. 146.

Liebermann, enfin, par réduction de l'anthraquinone au moyen du zinc en poudre et de la soude caustique, prépare l' α -oxanthranol, $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CHOH \end{matrix} C^6H^4$ (1).

Plus récemment MM. Haller et Guyot d'une part (2), MM. Guyot et Sthœling de l'autre (3), préparent de nombreux composés dihydroanthracéniques γ substitués en faisant réagir sur l'anthraquinone les dérivés organomagnésiens des carbures halogénés.

Outre le dihydrure d'anthracène γ , on connaissait antérieurement à nos recherches trois autres hydrures d'anthracène.

Un hexahydrure d'anthracène γ , $C^{14}H^{16}$, avait été obtenu par Græbe et Liebermann en hydrogénant l'anthracène ou le dihydrure d'anthracène γ au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge à 200° (4).

En utilisant la même réaction hydrogénante, mais en opérant à 250° , Lucas réussit à obtenir un décahydrure d'anthracène, $C^{14}H^{20}$, et même le perhydrure d'anthracène, $C^{14}H^{24}$ (5).

Le mode d'obtention, très délicat, de ces trois derniers hydrures n'en a pas pu permettre jusqu'ici une étude approfondie : on ne connaît aucun dérivé hydroanthracénique pouvant s'y rattacher.

Tels étaient les faits connus sur les hydrures d'anthracène lorsque nous avons commencé nos recherches.

Ordre adopté. — La méthode de MM. Sabatier et Senderens, appliquée à l'anthracène, nous a fourni des résultats très satisfaisants dans un certain nombre de cas ; elle

(1) LIEBERMANN, *Ann. Chem.*, t. CCXII, p. 65.

(2) HALLER et GUYOT, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, p. 795; *Ibid.*, p. 979.

(3) GUYOT et STHÆLING, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 211.

(4) GRÆBE et LIEBERMANN, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, Suppl. VII, p. 257.

(5) LUCAS, *D. chem. G.*, t. XXI, p. 2510.

nous a permis de préparer plusieurs nouveaux hydrures d'anthracène par hydrogénation directe de l'anthracène. Nous avons obtenu également d'autres hydrures d'anthracène en ayant recours à diverses réactions telles que la déshydratation ou la réduction de divers alcools hydroanthracéniques obtenus dans le cours de nos recherches. Dans l'étude des hydroanthracènes ainsi préparés, nous avons isolé les différents dérivés que ces hydrures fournissent sous l'action des principaux réactifs.

Nous nous proposons d'exposer dans l'ordre suivant les résultats obtenus.

Chapitre I. — Application de la méthode d'hydrogénation catalytique au nickel à la préparation des hydrures d'anthracène.

Chapitre II. — Tétrahydrure d'anthracène β .

Chapitre III. — Octohydrure d'anthracène γ .

Chapitre IV. — Hexahydroanthrone et dérivés.

Chapitre V. — Dihydro- β -oxanthranol et dérivés.

Chapitre VI. — Perhydrure d'anthracène.

Conclusions.

Ce travail a été exécuté au Laboratoire de Chimie organique de l'École supérieure de Pharmacie de Paris, sous la direction de mon bienveillant maître, M. le professeur Jungfleisch. Les conseils éclairés, qu'il a toujours bien voulu nous donner, nous ont permis de poursuivre cette étude et de la mener à bonne fin. Nous sommes très heureux de pouvoir lui exprimer ici notre très vive gratitude et notre respectueux attachement.

CHAPITRE I.

APPLICATION DE LA MÉTHODE D'HYDROGÉNATION CATALYTIQUE
AU NICKEL A LA PRÉPARATION DES HYDRURES D'ANTHRACÈNE.

La méthode d'hydrogénation catalytique au moyen du nickel, réduit de son oxyde à basse température, découverte par MM. Sabatier et Senderens, est susceptible d'être appliquée à l'anthracène. En suivant les indications générales que ces deux savants ont publiées (¹), il nous a été possible, après de nombreux essais, d'obtenir différents hydrures d'anthracène.

D'une façon générale, le mode d'obtention de ces hydrures consiste à entraîner la vapeur d'anthracène par un courant d'hydrogène sur le métal catalyseur. La quantité d'hydrogène fixée sur le noyau anthracénique dépend des proportions respectives d'anthracène et d'hydrogène ainsi que de la température. Nous avons pu scinder l'hydrogénation en trois phases principales : 1^o fixation de 4^{at} d'hydrogène; 2^o fixation de 8^{at} d'hydrogène; 3^o fixation simultanée de 12^{at} et de 14^{at} d'hydrogène.

Avant d'entrer plus avant dans l'exposé détaillé de la préparation proprement dite de chacun des hydrures obtenus par nous, nous décrirons au préalable le mode opératoire employé, ce dernier s'appliquant à tous les cas que nous avons envisagés.

Appareil de chauffage électrique. — L'appareil se compose d'un tube de verre mince, de 0^m,90 de long, de 25^{mm} à 30^{mm} de diamètre, étiré à l'une de ses extrémités et fermé à l'autre par un bouchon de caoutchouc, percé d'un trou donnant passage au tube d'arrivée d'hydrogène.

{¹} SABATIER et SENDERENS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e s., t. IV, p. 433.

Le tube étant garni de ponce recouverte d'oxyde de nichel hydraté, la première opération consiste à réduire cet oxyde par l'hydrogène à température convenable. Nous avons employé indifféremment deux modes de chauffage qui nous ont donné respectivement de bons résultats.

Le premier procédé, utilisé déjà avec succès par M. Brunel dans la préparation du cyclohexane et du cyclohexanol ainsi que dans d'autres réactions ⁽¹⁾, est basé sur l'emploi du chauffage électrique. A cet effet, le tube, placé dans une spirale de ferro-nickel ayant environ 1^{mm} de diamètre, à spires distantes de 1^{mm} à 1^{mm}, 5, est enveloppé de laine de scorie fortement tassée; le tout est ensuite placé dans une boîte en bois de même longueur que le tube. On incline légèrement la boîte, à l'aide de supports, de façon à placer en bas la partie éirée du tube. Au moyen de résistances supplémentaires convenables, il est alors facile de porter le tube à la température adoptée dans chaque opération.

Appareil de chauffage par bain d'huile. — Le second procédé de chauffage, plus économique et aussi commode que le précédent, nous a rendu de très grands services ainsi qu'à MM. Breteau et Leroux qui l'expérimentaient en même temps que nous. Il consiste à se servir d'une étuve à huile, inclinée légèrement et traversée par deux tubes à l'intérieur desquels on peut disposer deux autres tubes de verre remplis de ponce nickelée. A l'aide d'un régulateur de température, il est possible de régler l'arrivée du gaz qui alimente les becs Bunsen, placés en dessous de l'étuve; on peut ainsi maintenir l'huile et, par conséquent, les tubes, à la température jugée convenable pour chaque expérience.

Hydrogène employé. — L'hydrogène utilisé provenait d'un appareil Deville, à grandes dimensions, perfectionné

⁽¹⁾ BRUNEL, Thèse de Doctorat (*Fac. Sciences Paris*, 1905, p. 6).

de façon à fournir le gaz toujours sous la même pression. Après avoir barboté dans une série de flacons laveurs renfermant des solutions de potasse, de permanganate de potassium alcalin, de bichromate acide de potassium, d'acide sulfurique concentré, l'hydrogène traverse ensuite un tube en verre d'Iéna, rempli de tournure de cuivre, chauffé au rouge. Après une dernière dessiccation dans un laveur à acide sulfurique, le gaz pénètre ensuite dans le tube à nickel.

Réduction de l'oxyde de nickel. — Nous avons toujours effectué cette réduction entre 255° et 260°, l'activité hydrogénante du métal obtenu se trouvant alors être maxima. Pendant cette opération, l'hydrogène peut passer assez vite. Lorsqu'il ne se condense plus d'eau à l'extrémité du tube, la réduction est terminée; ce résultat est atteint au bout de 8 à 10 heures. Le métal possède alors le pouvoir catalytique hydrogénant qu'il peut conserver très longtemps, si l'on évite soigneusement toute rentrée d'air.

Anthracène employé. — L'anthracène, que nous avons utilisé pour l'hydrogénation, était un carbure commercial, titrant 80 pour 100 d'anthracène vrai. Au début de nos recherches, il nous avait paru nécessaire de le purifier. Pour effectuer cette purification, nous avons suivi le procédé de Zeidler (¹) qui consiste à arroser 500^g d'anthracène impur avec de l'éther acétique de manière à obtenir une bouillie liquide qu'on maintient à une douce chaleur pendant 48 heures; après ce traitement, on filtre à la trompe et on lave le dépôt avec de l'éther acétique froid aussi longtemps que celui-ci passe coloré en brun. On sèche le résidu et on le fait cristalliser dans l'acide acétique cristallisable; enfin, on sublime les cristaux après dessiccation. On obtient ainsi l'anthracène en belles lamelles, fluorescentes, fusibles à 210°.

(¹) ZEIDLER, *Sitzungsber. d. Wien. Acad.*, t. LXXI, p. 427.

Nous avons reconnu dans la suite que cette purification était inutile. En hydrogénant directement le carbure, nous avons constaté qu'avec l'anthracène employé, titrant 80 pour 100, fourni par la Société des matières colorantes de Saint-Denis, la plus grande partie des impuretés restait dans les nacelles qui servent à introduire le carbure dans le tube hydrogénant. Nous effectuons, en effet, une sublimation de l'anthracène dans le tube même, à une température relativement basse, procédé essentiellement commode et avantageux pour purifier l'anthracène. Les produits d'hydrogénation, obtenus dans les deux cas, s'étant trouvés rigoureusement identiques, nous avons renoncé dès lors à la première purification.

A. — PRÉPARATION DU TÉTRAHYDRURE D'ANTHRACÈNE β .

Cet hydrocarbure s'obtient en opérant l'hydrogénation de l'anthracène à une température voisine de 260° ⁽¹⁾.

L'anthracène, fondu dans une capsule de porcelaine, est coulé dans une nacelle en clinquant, de 1^{dm} de longueur et dont les dimensions permettent l'introduction facile dans le tube hydrogénant. Cette nacelle, pouvant contenir 10^g de carbure, est ensuite placée dans la partie la plus élevée du tube maintenu à 260° ; pendant cette manipulation, il est nécessaire d'amener l'hydrogène par l'extrémité inférieure du tube, afin d'éviter une réoxydation partielle du tube. L'introduction de la nacelle opérée, on renverse le sens du courant d'hydrogène. L'anthracène, se sublimant rapidement à la température de 260° , est entraîné par l'hydrogène au contact du métal réduit. On a réglé au préalable le passage du gaz à la vitesse de 50^{cm}³ par minute.

Pour recueillir les produits formés dans l'hydrogénation, on réunit l'extrémité inférieure du tube à un ballon

(¹) GODCHOT, *Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 604.

bitubulé. Les hydrures d'anthracène se présentant sous forme solide à la température ordinaire, il convient de chauffer légèrement le col de ce ballon, afin d'éviter toute obstruction. En garnissant la nacelle tous les 4 heures, on prépare 3^s à 4^s d'un mélange d'hydrures par tube et par heure.

Parmi les hydrures, obtenus en opérant ainsi à 260°, un tétrahydrure d'anthracène, $C^{14}H^{14}$, domine de beaucoup. Des cristallisations répétées du mélange brut, résultant de l'hydrogénation dans l'alcool ordinaire, permettent d'isoler ce carbure dans un grand état de pureté; il est fusible à 89°. Nous étudierons ce tétrahydrure d'anthracène dans le Chapitre suivant.

Les eaux mères alcooliques provenant de la purification du tétrahydrure d'anthracène renferment un mélange de plusieurs carbures, dont la séparation présente une grande difficulté. Il est préférable de se servir de ce mélange comme matière première pour la préparation d'hydrures plus riches en hydrogène.

B. — PRÉPARATION DE L'OCTOXYDRURE D'ANTHRACÈNE γ .

L'octoxydrure d'anthracène γ se prépare en utilisant les appareils décrits précédemment. Il est nécessaire de changer notablement les conditions indiquées pour le tétrahydrure d'anthracène.

Pour atteindre un rendement satisfaisant, la température à laquelle s'effectue l'hydrogénation doit être abaissée aux environs de 200°-205°. L'hydrogène ne doit passer qu'à la vitesse de 20^{cm}³ à la minute. On n'utilise enfin par jour (10 heures) qu'une seule nacelle renfermant 10^s d'anthracène. Si l'on se place dans ces conditions, avec un nickel très actif, on obtient l'octoxydrure d'anthracène, $C^{14}H^{18}$; on purifie celui-ci par des cristallisations répétées dans l'alcool ordinaire. Il constitue de belles tables, incolores, fusibles à 71°.

Lorsque l'activité du nickel commence à diminuer, on recueille comme produit de l'hydrogénation un mélange d'hydrures moins riches en hydrogène, qui peut cependant être utilisé pour l'obtention de l'octohydrure d'anthracène; il suffit de les faire passer une seconde fois dans le tube hydrogénant porté à la température de 200°.

Nous avons préparé également l'octohydrure d'anthracène en hydrogénant à 200° le tétrahydrure d'anthracène β ou le dihydrure d'anthracène γ .

Nous avons, en outre, constaté que l'antraquinone, hydrogénée au contact du nickel à la température de 240°, donnait naissance à l'octohydrure d'anthracène. Ce résultat nous a montré qu'il était possible d'effectuer la réduction catalytique des composés acétoniques ⁽¹⁾; ce fait a été généralisé depuis par M. Darzens ⁽²⁾.

Le Chapitre III sera consacré à décrire les propriétés de l'octohydrure d'anthracène γ ; par les nombreux dérivés hydro-anthracéniques qu'il nous a fournis, ce carbure est de beaucoup le plus intéressant des hydrures d'anthracène que nous avons préparés.

C. — PRÉPARATION DU PERHYDRURE D'ANTHRACÈNE.

L'octohydrure d'anthracène est susceptible de fixer 6 atomes d'hydrogène pour donner naissance au perhydrure d'anthracène, carbure obtenu antérieurement par Lucas, en hydrogénant l'anthracène au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge ⁽³⁾.

Nous avons préparé le perhydrure d'anthracène en hydrogénant l'octohydrure d'anthracène au moyen du nickel réduit ⁽⁴⁾. La température adoptée dans cette hy-

⁽¹⁾ GODCHOT, *Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 604.

⁽²⁾ DARZENS, *Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 868.

⁽³⁾ LUCAS, *D. chem. G.*, t. XXI, p. 2510.

⁽⁴⁾ GODCHOT, *Comptes rendus*, t. CCLI, p. 1028.

drogénation était de 175° - 180° ; l'hydrogène ne passait qu'à une vitesse très faible. Dans ces conditions, le rendement en perhydrure d'anthracène n'est vraiment élevé qu'avec un métal à son maximum d'activité, c'est-à-dire seulement pendant les premiers jours qui suivent la réduction de l'oxyde de nickel. Après cette période, on obtient un mélange de deux hydrures que l'on sépare au moyen de traitements à l'alcool : l'un, cristallisé, fusible à 88° , est le perhydrure, $C^{14}H^{24}$; l'autre, liquide, est le dodécahydrure, $C^{14}H^{22}$. Nous reviendrons plus loin sur ces deux hydrocarbures.

OBSERVATIONS. — En résumé, on voit qu'il est possible d'obtenir différents hydrures d'anthracène au moyen de la réaction de MM. Sabatier et Senderens. Il est important de faire remarquer que le nombre des atomes d'hydrogène fixés sur l'anthracène dépend de la température maintenue pendant l'hydrogénation; ce nombre augmente lorsque la température diminue. On peut représenter ce résultat dans le Tableau suivant :

Température.	Nombre des atomes d'hydrogène fixés.	Hydrures obtenus.
260°	4	$C^{14}H^{14}$
200° - 205°	8	$C^{14}H^{18}$
175° - 180°	12 et 14	$C^{14}H^{22}$ et $C^{14}H^{24}$

Cette remarque semble du reste commune à d'autres carbures aromatiques. MM. Sabatier et Senderens ont obtenu le tétrahydrure de naphthaline en hydrogénant la naphthaline à 200° ⁽¹⁾; depuis, M. Leroux a montré qu'en effectuant cette hydrogénation à une température plus basse, fixée par lui à 150° ⁽²⁾, il était possible d'obtenir le perhydrure de naphthaline.

(1) SABATIER et SENDERENS, *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 1287.

(2) LEROUX, *Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 672.

D'une façon générale, les composés hydroanthracéniques obtenus diffèrent notablement des composés anthracéniques ordinaires; les différences de propriétés physiques sont assez accentuées. Le point de fusion ainsi que le point d'ébullition des dérivés hydroanthracéniques sont fortement abaissés; leur solubilité dans la plupart des dissolvants usuels est bien plus grande. Ces composés ne possèdent, en général, aucune coloration; c'est ainsi que les octohydrures d'anthracène halogénés sont incolores, alors que les anthracènes chlorés ou bromés sont colorés en jaune.

Quant aux propriétés chimiques des hydrures d'anthracène, elles sont particulièrement intéressantes à étudier dans le cas de l'octohydrure d'anthracène, dont l'aptitude réactionnelle vis-à-vis des différents agents chimiques est remarquable.

CHAPITRE II.

TÉTRAHYDRURE D'ANTHRACÈNE β , $C^{14}H^{14}$.

Dans le Chapitre précédent, nous avons exposé la préparation d'un tétrahydrure d'anthracène. Nous décrirons maintenant les propriétés physiques et chimiques de cet hydrure.

Propriétés. — Le tétrahydrure d'anthracène β s'obtient, comme nous l'avons indiqué plus haut (p. 10), en hydrogénant l'anthracène au moyen du nickel, à la température de 260° . Par des cristallisations répétées dans l'alcool ordinaire du produit brut résultant de l'hydrogénation, il est facile d'isoler le tétrahydrure d'anthracène cristallisé dans un grand état de pureté. Ce carbure cristallise sous forme de tablettes incolores, fusibles à 89° .

Analyse du tétrahydrure d'anthracène. — Trouvé pour 100 : C = 92,01 et 92,12; H = 7,83 et 7,89. Calculé pour $C^{14}H^{14}$: C = 92,31; H = 7,69.

Le tétrahydure d'anthracène β est sublimable à une température très peu supérieure à son point de fusion. Il distille à la pression ordinaire, sans décomposition, entre 309° - 313° (n. cor.). Il est insoluble dans l'eau, peu soluble à chaud dans l'alcool et l'acide acétique; son meilleur dissolvant est la benzine bouillante. Les solutions présentent une superbe fluorescence bleue. La vapeur d'eau l'entraîne difficilement.

Ce carbure donne une coloration rouge avec l'acide picrique.

Le tétrahydure d'anthracène β perd aisément 4 atomes d'hydrogène dans diverses réactions où il donne des dérivés anthracéniques : il se conduit ainsi comme l'anthracène et comme le dihydure d'anthracène obtenu par Græbe et Liebermann (1). Par exemple, l'oxydation à l'acide chromique le transforme en anthraquinone, c'est-à-dire dans le produit d'oxydation de l'anthracène.

De même, sous l'action du chlore ou du brome, ce tétrahydure dégage HCl ou HBr et produit le dichloroanthracène γ ou le dibromoanthracène γ , composés que fournit l'anthracène dans les mêmes circonstances.

L'absence de formation de composés hydroanthracéniques en partant du tétrahydure d'anthracène β ne nous a pas permis de déterminer la position exacte dans le noyau anthracénique des 4 atomes d'hydrogène ajoutés. Néanmoins, nous inclinons à penser que l'anthracène n'a pas fixé d'hydrogène en γ ; des observations antérieures de nombreux savants, parmi lesquels Liebermann, appuient cette hypothèse; on a observé, en effet, que les composés anthracéniques, renfermant la barre d'attache unissant les deux carbones γ , présentent en solution une très belle fluorescence bleue caractéristique; au

(1) GRÆBE et LIEBERMANN, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, Suppl. VII, p. 257.

cours de ces recherches, nous avons nous-même vérifié souvent l'exactitude de ce fait. Or, les solutions de tétrahydrure d'anthracène β présentent la fluorescence bleue; il nous est donc permis d'admettre, avec quelques réserves, que la formule de ce carbure possède cette barre d'attache; ce tétrahydrure d'anthracène pourrait donc être représenté par l'une ou l'autre des deux formules schématiques suivantes :



Nous avons désigné cet hydrocarbure sous le nom de tétrahydrure d'anthracène β , afin de le différencier d'un autre hydrure isomère, $\text{C}^6\text{H}^6 \begin{array}{c} \diagup \text{CH}^2 \\ | \\ \diagdown \text{CH}^2 \end{array} \text{C}^6\text{H}^6$, que nous décrirons ailleurs (p. 58) sous le nom de *tétrahydrure* γ .

CHAPITRE III.

OCTOXYDRURE D'ANTHRACÈNE γ , $\text{C}^{14}\text{H}^{18}$.

Propriétés. — L'octoxydrure d'anthracène γ est plus stable que le tétrahydrure d'anthracène décrit dans le Chapitre précédent. Il nous a fourni de nombreux dérivés hydroanthracéniques qui nous ont permis de développer beaucoup son étude.

Comme nous l'avons indiqué (p. 11), ce carbure se prépare assez facilement en hydrogénant l'anthracène ou le tétrahydrure d'anthracène β au moyen du nickel réduit, chauffé à 200°-205°. Le produit brut de l'hydrogénation, dissous dans l'alcool chaud, abandonne, par refroidissement, des cristaux d'octoxydrure d'anthracène pur.

L'octoxydrure d'anthracène γ cristallise en petites tables, incolores, transparentes, fusibles à 71°; il se sublime au-dessus de son point de fusion. Il distille sans décomposition sous la pression ordinaire entre 292°-295° (n. cor.).

Analyse de l'octohydrure d'anthracène. — Trouvé pour 100 : C = 89,89 et 90,00; H = 9,76 et 9,72. Calculé pour $C^{14}H^{18}$: C = 90,32; H = 9,68.

L'eau ne dissout pas l'octohydrure d'anthracène; ses meilleurs dissolvants à chaud sont l'alcool, l'acide acétique, la benzine et ses homologues. La vapeur d'eau ne l'entraîne que difficilement. Les cristaux ne sont pas fluorescents; les solutions, non fluorescentes au début, le deviennent peu à peu; ce fait semble résulter d'une légère oxydation partielle du carbure. Abandonné à l'air, l'octohydrure d'anthracène se colore lentement en rose.

Picrate. — Nous indiquerons d'abord une réaction caractéristique de l'octohydrure d'anthracène : il se combine à l'acide picrique pour donner un picrate cristallin. On obtient cette combinaison en ajoutant une solution alcoolique d'octohydrure à une solution alcoolique d'acide picrique. Le picrate se précipite en petites aiguilles, jaune orangé; il est fusible vers 80°, avec décomposition. Très soluble dans la benzine, l'acétone, la ligroïne, il est décomposable par l'eau en régénérant le carbure et l'acide picrique. Quelles que soient les proportions de carbure et d'acide picrique employées, il répond toujours à la formule $2C^{14}H^{18}.C^6H^4(OH)(NO^2)^3$.

Analyse du picrate d'octohydrure d'anthracène. — Trouvé pour 100 : N = 7,05 et 6,99. Calculé pour $2C^{14}H^{18}.C^6H^4(OH)(NO^2)^3$: N = 6,98.

Cette formule indique que 2 molécules de carbure sont combinées à 1 seule molécule d'acide picrique; ce fait est à remarquer, le picrate d'anthracène et aussi le picrate de naphthaline résultant d'une combinaison équimoléculaire d'acide picrique et de carbure.

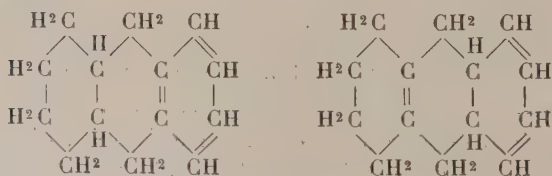
Formule. — Avant de décrire l'action des différents agents chimiques sur l'octohydrure d'anthracène, nous anticiperons un peu sur l'ordre normal des faits en faisant connaître la formule de constitution que nous avons été

conduit à lui attribuer; cette formule nous sera utile dans la suite pour représenter ses dérivés. La théorie permet, en effet, de prévoir l'existence de douze octohydrures d'anthracène; ceux-ci peuvent se ranger en deux groupes distincts renfermant chacun six hydrures.

Le premier groupe comprendrait les octohydrures d'anthracène, qui ne possèdent plus la barre d'attache unissant les 2^{at} de carbone γ ; ces octohydrures peuvent être considérés comme des dérivés hexahydrogénés du dihydrure d'anthracène γ $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CH^2 \\ \diagdown CH^2 \end{smallmatrix} C^6H^4$.

Le second groupe comprendrait, au contraire, les octohydrures d'anthracène qui possèdent encore cette barre d'attache; leur formule doit renfermer le complexe $\begin{smallmatrix} \diagup CH \\ | \\ \diagdown CH \end{smallmatrix}$.

Les nombreuses réactions, que nous avons étudiées et qui seront exposées ultérieurement, nous permettent de ranger l'octohydrure d'anthracène, préparé par nous, dans le premier groupe des octohydrures. Il y a plus. Nous montrerons, en effet, que les 8^{at} d'hydrogène d'addition sont disposés dans la molécule anthracénique symétriquement par rapport à un plan médian horizontal, perpendiculaire au plan de la figure. Or, parmi les formules des six octohydrures d'anthracène γ , deux seulement possèdent cette condition de symétrie; ce sont les suivantes :



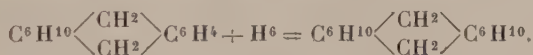
Nous adopterons provisoirement la première de ces deux formules, nous réservant dans la suite d'exposer les

arguments qui la rendent plus vraisemblable; toutes les réactions envisagées par nous ayant toujours porté sur les 2^{at} de carbone γ , il nous sera dès lors plus facile de les exposer, en adoptant dès maintenant la formule qui paraît convenir à l'octohydrure d'anthracène.

1° ACTION DES AGENTS RÉDUCTEURS.

L'octohydrure d'anthracène ne fixe pas d'hydrogène lorsqu'on essaie de l'hydrogéner au moyen de l'alcool et de l'amalgame de sodium; il en est de même si l'on emploie avec l'alcool le sodium coupé en morceaux. Par contre, il est possible de préparer des hydrures d'anthracène plus riches en hydrogène, en utilisant l'action hydrogénante d'autres agents de réduction.

L'octohydrure d'anthracène, hydrogéné en tube scellé, à 250°, au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge, nous a fourni le perhydrure d'anthracène (p. 12)

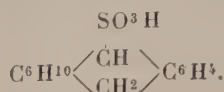


Le même résultat s'obtient en hydrogénant l'octohydrure d'anthracène au moyen de la réaction catalytique au nickel, l'hydrogénation s'effectuant dans ce cas à 175° (p. 12). Le perhydrure d'anthracène, préparé par ces deux procédés, est toujours accompagné d'un peu de dodécahydrure $\text{C}^{14}\text{H}^{22}$.

2° ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ.

Lorsqu'on chauffe l'octohydrure d'anthracène avec de l'acide sulfurique concentré, il y a formation d'acide octohydroanthracène sulfonique $\text{C}^{14}\text{H}^{17}, \text{SO}^3\text{H}$.

ACIDE OCTOHYDROANTHRACÈNE SULFONIQUE



— Nous avons essayé de préparer cet acide à l'état libre.

Pour cela nous avons traité l'octohydroanthracène sulfonate de baryum, dont il sera parlé plus loin, en solution aqueuse par la quantité exactement calculée d'acide sulfurique au dixième; après séparation du sulfate de baryum formé, nous avons ainsi obtenu une solution acide, ne précipitant pas les sels de plomb ou de baryum, renfermant vraisemblablement l'acide octohydroanthracène sulfonique $C^{14}H^{17}.SO^3H$ en solution aqueuse étendue. Il ne m'a pas été possible d'isoler l'acide en solution. Celle-ci, après concentration au bain-marie, produit un dépôt de charbon résultant de la décomposition de l'acide organique. Si l'on évapore la liqueur acide dans le vide sulfurique, on y décèle rapidement la présence d'acide sulfurique provenant de la destruction de l'acide organique; ce dernier n'est donc stable qu'en solution aqueuse étendue.

OCTOHYDROANTHRACÈNE SULFONATE DE BARYUM ($C^{14}H^{17}.SO^3$)²Ba + 2H²O. — Pour préparer ce sel, on maintient à 75° une partie d'octohydrure d'anthracène au contact de quatre à cinq parties d'acide sulfurique concentré; il se produit une coloration brune ainsi qu'un léger dégagement de gaz sulfureux. On chauffe jusqu'à ce qu'une prise d'essai se dissolve complètement dans l'eau; on verse ensuite le produit de la réaction dans un grand excès d'eau froide, on sature par le carbonate de baryum, on filtre pour séparer le sulfate de baryum et l'on évapore: l'octohydroanthracène sulfonate de baryum se dépose sous forme de petites aiguilles très fines, incolores, très solubles dans l'eau. Ce sel renferme 2^{mol} d'eau.

Analyse de l'octohydroanthracène sulfonate de baryum. — Trouvé pour 100 : C = 50,09; H = 5,33; S = 14,12; Ba = 20,64. Calculé pour ($C^{14}H^{17}.SO^3$)²Ba : C = 50,37; H = 5,09; S = 14,39; Ba = 20,57.

L'analyse porte sur le sel séché à 110°.

Dosage de l'eau dans l'octohydroanthracène sulfonate de baryum. — Trouvé pour 100 : H²O = 5,30.

Calculé pour $(C^{14}H^{17}.SO^3)^2Ba + 2H^2O : H^2O = 5,12:$

Une solution d'octohydroanthracène sulfonate de baryum, additionnée de carbonate de sodium en excès, donne, après filtration du carbonate de baryum formé, une liqueur qui, par évaporation, fournit une croûte cristalline constituée par de l'octohydroanthracène sulfonate de sodium.

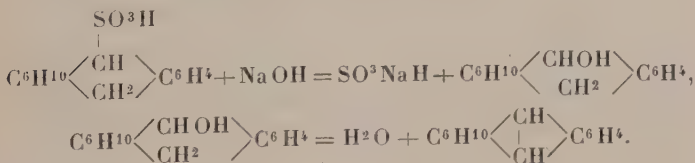
Fusion alcaline. — L'octohydroanthracène sulfonate de sodium, traité par les hydrates alcalins en fusion, à 200° , n'a pas donné naissance au phénol correspondant. En effectuant cette réaction dans un creuset d'argent, nous avons constaté, au contraire, la formation d'un mélange d'hydrures d'anthracène qui se subliment lors de la fusion alcaline. Parmi ces hydrures, nous avons pu isoler, par des cristallisations fractionnées dans l'alcool ordinaire, un hexahydrure d'anthracène $C^{14}H^{16}$ qui domine en quantité dans le mélange. Ce carbure s'est trouvé identique avec un carbure, obtenu par nous en déshydratant l'octohydroanthranol $C^6H^{10}\begin{smallmatrix} \diagup CHOH \\ \diagdown CH^2 \end{smallmatrix} C^6H^4$ (p. 54).

Cet hexahydrure, que nous avons nommé *hexahydrure*

d'anthracène β , possède la formule $C^6H^{10}\begin{smallmatrix} \diagup CH \\ | \\ \diagdown CH \end{smallmatrix} C^6H^4$;

nous l'étudierons plus loin (p. 37).

Les réactions, qui ont engendré l'hexahydrure d'anthracène β , pendant la fusion alcaline, peuvent dès lors se représenter par les équations suivantes :



Cette interprétation est justifiée : nous montrerons, en effet, plus loin (p. 35), que l'octohydroanthranol perd très

facilement 1^{mol} d'eau en donnant naissance à l'hexahydrure d'anthracène β ; en présence de la soude caustique à 200° , cette déshydratation s'effectue rapidement. Ce résultat nous indique nécessairement la position du radical SO^3H dans la molécule.

3° ACTION DU BROME.

Le brome et le chlore réagissent facilement sur l'octohydrure d'anthracène, dès la température ordinaire, en donnant des produits de substitution formés tantôt avec perte partielle d'hydrogène, tantôt sans perte. Avec le brome, par exemple, on obtient, dans le premier cas, un hexahydrure d'anthracène dibromé et, dans le second, un octohydrure dibromé et un octohydrure monobromé.

Si l'on ajoute goutte à goutte 2^{mol} de brome à une solution sulfocarbonique ou acétique renfermant 1^{mol} d'octohydrure d'anthracène en maintenant la température à 15° , on constate un fort dégagement d'acide bromhydrique; la réaction terminée, après élimination du dissolvant, on obtient une masse huileuse qui, lavée à la soude diluée, puis à l'eau, est reprise par l'éther acétique chaud. Des cristallisations fractionnées permettent d'isoler assez facilement trois composés bromés hydroanthracéniques : l'octohydrure dibromé, l'octohydrure monobromé, l'hexahydrure dibromé.

OCTOHYDRURE D'ANTHRACÈNE γ DIBROMÉ SYMÉTRIQUE

$\text{C}^6\text{H}^{10} \begin{matrix} \diagup \text{CH Br} \\ \diagdown \text{CH Br} \end{matrix} \text{C}^6\text{H}^1$. — Ce dérivé dibromé, qui est le moins soluble, domine en quantité dans le mélange. Il se dépose le premier lorsqu'on concentre la solution éthéro-acétique renfermant le mélange des trois composés bromés.

L'octohydrure d'anthracène γ dibromé symétrique cristallise en grandes aiguilles incolores, fusibles sans décomposition vers 194° (corr.).

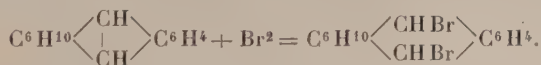
Analyse de l'octohydrure d'anthracène dibromé. — Trouvé pour 100 : C = 48,75; H = 4,88; Br = 45,67. Calculé pour $C^{14}H^{16}Br^2$: C = 48,83; H = 4,65; Br = 46,51.

Très soluble à chaud dans l'éther acétique, la benzine, le chloroforme, il se dissout très difficilement dans l'alcool et l'acide acétique.

Il ne forme point de combinaison picrique.

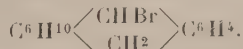
Très stable, il ne cède pas de brome à la potasse aqueuse ou alcoolique à 250°; la chaux vive le décompose au rouge.

Nous avons réussi à déterminer la position des 2^{at} de brome dans l'octohydrure d'anthracène dibromé. On peut, en effet, obtenir ce composé par une voie différente; si l'on fait réagir le brome sur l'hexahydrure d'anthracène β $C^6H^{10} \begin{smallmatrix} \diagup CH \\ | \\ CH \diagdown \end{smallmatrix} C^6H^4$, obtenu par déshydratation de l'octohydroanthranol, on n'aperçoit aucun dégagement d'acide bromhydrique et, comme produit de la bromuration, on isole un dibromure d'hexahydrure d'anthracène identique à l'octohydrure d'anthracène dibromé lui-même. Ce second mode de formation de l'octohydrure dibromé nous renseigne donc sur la position des 2^{at} de brome dans la molécule, le dibromure d'hexahydrure d'anthracène β ayant pris naissance d'après l'équation suivante :



Nous ajouterons en outre que l'octohydrure d'anthracène dibromé, oxydé par l'acide chromique en excès, en milieu acétique bouillant, se transforme peu à peu en anthraquinone, mais avec un très mauvais rendement.

OCTOHYDRURE D'ANTHRACÈNE γ MONOBROMÉ



— Ce dérivé est liquide et se sépare dès lors facilement

des autres composés bromés; il ne s'obtient du reste qu'en bien moindre quantité. Sa purification est difficile; cependant l'analyse du produit recueilli nous a fourni les chiffres suivants :

Analyse de l'octohydrure d'anthracène monobromé.

— Trouvé pour 100 : C = 63,28; H = 6,59; Br = 30,44.

Calculé pour $C^{14}H^{17}Br$: C = 63,39; H = 6,41; Br = 30,20.

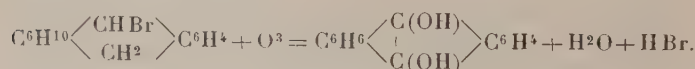
L'octohydrure d'anthracène monobromé est très soluble dans la plupart des dissolvants; il possède une coloration jaune. La vapeur d'eau l'entraîne difficilement. Il est coloré en rouge par l'acide picrique.

Distillé, même dans le vide, l'octohydrure monobromé perd très facilement de l'acide bromhydrique, en fournissant un carbure qui se trouve être identique avec

l'hexahydrure d'anthracène β $C^6H^{10} \begin{matrix} \diagup CH \\ | \\ CH \diagdown \end{matrix} C^6H^4$.

On obtient la même décomposition en chauffant l'octohydrure monobromé à 150°, en tube scellé, avec la potasse aqueuse ou alcoolique. Ce résultat s'explique par ce fait que l'octohydroanthranol, produit probable de la réaction, possède la propriété de perdre très facilement 1^{mol} d'eau en donnant l'hexahydrure d'anthracène β .

L'octohydrure d'anthracène monobromé, oxydé par l'acide chromique en solution acétique, nous a fourni le dihydro- β -oxanthranol



L'ensemble de ces faits nous autorise à admettre, pour représenter ce dérivé monobromé, la formule indiquée ci-dessus.

HEXAHYDRURE D'ANTHRACÈNE γ DIBROMÉ SYMÉTRIQUE

$C^6H^8 \begin{matrix} \diagup CHBr \\ | \\ CHBr \diagdown \end{matrix} C^6H^4$. — Ce composé, plus soluble que l'octohydrure dibromé, se dépose après lui lorsqu'on con-

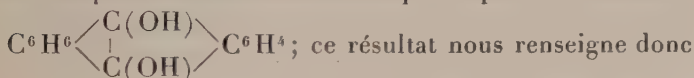
centre les solutions éthéro-acétiques. On le purifie par cristallisations répétées dans l'éther acétique.

L'hexahydrure d'anthracène dibromé cristallise en très fines aiguilles légèrement jaunâtres, fusibles sans décomposition à 163° (corr.).

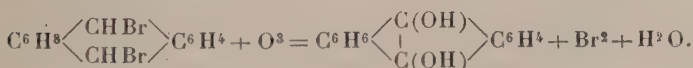
Analyse de l'hexahydrure d'anthracène dibromé.

— Trouvé pour 100 : C = 49,19; H = 4,12; Br = 46,74. Calculé pour $C^{14}H^{14}Br^2$: C = 49,12; H = 4,09; Br = 46,79.

Ce dérivé est peu soluble dans l'alcool, l'acide acétique, la benzine. Ses solutions présentent une très belle fluorescence bleue, surtout en liqueur acétique. Il ne se combine pas à l'acide picrique. Oxydé par l'acide chromique en milieu acétique, l'hexahydrure d'anthracène dibromé donne naissance à un alcool, le dihydro- β -oxanthanol, composé obtenu également par oxydation de l'octohydrure d'anthracène (p. 54). Nous étudierons ailleurs ce composé et nous montrerons qu'il répond à la formule



sur la position de 2^{at} de brome dans la formule de l'hexahydrure dibromé; l'équation rendant compte de l'oxydation serait la suivante :



4^o ACTION DU CHLORE.

Le chlore agit sur l'octohydrure d'anthracène de la même façon que le brome. En introduisant, à la température ordinaire, 2^{mol} de chlore dans une solution sulfo-carbonique ou chloroformique de 1^{mol} d'octohydrure d'anthracène, on obtient les trois dérivés chlorés correspondant aux trois dérivés bromés décrits ci-dessus. Lors de la chloruration, on constate un fort dégagement d'acide chlorhydrique; la réaction terminée, on obtient, après

élimination du dissolvant; une masse huileuse qui, lavée à la soude diluée, puis à l'eau, est reprise par l'éther acétique chaud. Des cristallisations fractionnées permettent alors d'isoler les trois composés hydroanthracéniques chlorés suivants, dont deux dérivent de l'octohydrure d'anthracène et un de l'hexahydrure d'anthracène.

OCTOHYDRURE D'ANTHRACÈNE γ DICHLORÉ SYMÉTRIQUE

$C^6H^{10} \begin{smallmatrix} \diagup CH\ Cl \\ \diagdown CH\ Cl \end{smallmatrix} C^6H^4$. — Ce dérivé dichloré est le moins

soluble; il domine en quantité. Par des cristallisations répétées dans l'éther acétique, on l'obtient tout à fait pur.

L'octohydrure d'anthracène dichloré se présente sous la forme de grandes aiguilles incolores, fusibles à 192° (corr.) sans décomposition.

Analyse de l'octohydrure d'anthracène dichloré. —

Trouvé pour 100 : C = 65,72; H = 6,63; Cl = 27,98.

Calculé : C = 65,88; H = 6,27; Cl = 27,84.

Cet octohydrure dichloré donne les mêmes réactions que l'octohydrure dibromé (p. 22).

OCTOHYDRURE D'ANTHRACÈNE γ MONOCHLORÉ



— Ce composé, qui est un liquide sirupeux, ne s'obtient qu'en petite quantité dans la chloruration. Sa purification est difficile; cependant le produit nous a fourni les chiffres suivants :

Analyse de l'octohydrure d'anthracène monochloré.

— Trouvé pour 100 : C = 75,83; H = 7,93; Cl = 16,28.

Calculé pour $C^{14}H^{17}Cl$: C = 76,19; H = 7,70; Cl = 16,09.

L'octohydrure d'anthracène monochloré possède une coloration jaune; il est très peu entraîné par la vapeur d'eau. Il est très soluble dans la plupart des dissolvants usuels. L'acide picrique le colore en rouge. Comme le dérivé monochloré correspondant, il perd, à la distilla-

tion, une molécule d'acide chlorhydrique en fournissant le même hexahydrure d'anthracène β .

HEXAHYDRURE D'ANTHRACÈNE γ DICHLORÉ SYMÉTRIQUE.

$C^6H^8 \begin{matrix} \diagup CH\ Cl \\ \diagdown CH\ Cl \end{matrix} C^6H^4$. — Plus soluble que l'octohydrure dichloré, ce composé se dépose après lui dans la solution éthéroacétique. On le purifie par cristallisation dans l'éther acétique.

L'hexahydrure d'anthracène dichloré se présente sous la forme de fines aiguilles, incolores, fusibles sans décomposition à 159° (corr.).

Analyse de l'hexahydrure d'anthracène dichloré. — Trouvé pour 100 : C = 66,29; H = 5,83; Cl = 27,96. Calculé pour $C^{14}H^{14}Cl^2$: C = 66,66; H = 5,55; Cl = 27,77.

Ce dérivé dichloré se conduit dans les réactions comme l'hexahydrure dibromé; c'est-à-dire qu'il donne par oxydation du dihydro- β -oxanthranol.

Nous avons fait connaître les dérivés de l'octohydrure d'anthracène, engendré par l'action de l'acide sulfurique, du brome ou du chlore sur ce carbure. On a pu remarquer la facilité avec laquelle réagissent ces différents agents; dans tous les cas envisagés, l'attaque de la molécule, ainsi que nous l'avons fait observer d'abord, s'est produite aux positions γ avec production de composés γ substitués.

5° ACTION DES AGENTS OXYDANTS.

Nous avons étudié l'action oxydante sur l'octohydrure d'anthracène du permanganate de potassium, de l'acide chromique, de l'acide azotique; les résultats obtenus diffèrent avec chaque agent d'oxydation.

A. — Oxydation par le permanganate de potassium.

Nous avons effectué cette oxydation en milieu aqueux ou en milieu acétonique. Les résultats obtenus dans les deux cas se sont trouvés être identiques.

1° *Oxydation en milieu aqueux*. — Une partie d'octohydrure d'anthracène finement pulvérisé est mis en contact avec 60 parties d'eau; après avoir porté le tout à la température de 80°, on y verse peu à peu une solution aqueuse saturée renfermant 3 parties de permanganate de potassium. On maintient la liqueur légèrement acide en ajoutant de temps en temps de l'acide sulfurique dilué. On chauffe ainsi pendant plusieurs heures jusqu'à ce que la liqueur devienne incolore. Après filtration, la liqueur est concentrée, puis agitée avec de l'éther ordinaire. La solution étherée, après évaporation, abandonne des cristaux d'acide ortho-phthalique. Cet acide a été caractérisé par différentes propriétés; les cristaux obtenus, purifiés par cristallisation, étaient fusibles à 211° (l'acide ortho-phthalique fond à 218°). Les analyses effectuées sur le produit nous ont donné les résultats suivants :

Trouvé pour 100 : C = 57,58; H = 3,82. Calculé pour $C^8H^6O^4$: C = 57,80; H = 3,60.

Le dosage acidimétrique nous a, en outre, montré que 100 parties de cet acide renfermaient 99,75 d'acide phthalique vrai.

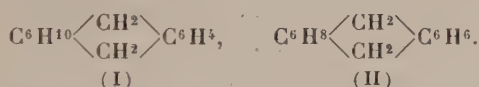
Si, au lieu d'opérer à 80°, on adopte pour l'oxydation la température de 15°, on obtient le même résultat, avec cette seule différence que plusieurs jours sont nécessaires pour arriver à la décoloration des liqueurs.

2° *Oxydation en milieu acétonique*. — Dans le but d'obtenir une oxydation moins profonde, nous avons tenté l'oxydation en utilisant l'acétone ordinaire comme dissolvant. Le mode opératoire était le suivant :

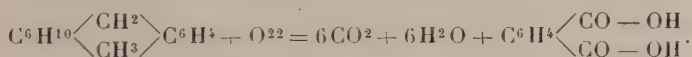
Une partie d'octohydrure est dissoute dans 50 parties d'acétone; dans cette solution, maintenue vers 20°, on projette 4 parties de permanganate de potassium; au fur et à mesure de l'oxydation, on ajoute de l'acide sulfurique dilué. La décoloration étant effectuée, on filtre; après élimination de l'acétone par dissolution, on reprend le résidu

par l'éther. La solution étherée, évaporée, abandonne des cristaux qui, comme précédemment, furent reconnus être de l'acide ortho-phthalique.

Des expériences précédentes, il résulte donc qu'il est possible de brûler complètement un des trois noyaux hydrobenzéniques par lesquels on peut représenter l'octohydrure d'anthracène. Dans les mêmes conditions d'oxydation, l'anthracène présente au contraire une grande stabilité. Il est assez vraisemblable que ce noyau, si facilement oxydable, renferme à lui seul les 6 atomes d'hydrogène fixés sur la molécule dihydroanthracénique : c'est là une des raisons qui nous ont porté à représenter l'octohydrure d'anthracène par la formule (I) plutôt que par la formule (II).



L'équation qui rend compte de la formation de l'acide ortho-phthalique est alors la suivante :



B. — Oxydation par l'acide chromique.

Par oxydation au moyen de l'acide chromique, l'octohydrure d'anthracène est susceptible de fournir deux composés oxygénés hydroanthracéniques qui s'obtiennent simultanément ⁽¹⁾. Cette oxydation chromique ne nous a fourni de bons rendements qu'après de nombreux essais. Il était nécessaire, en effet, d'éviter le plus possible la formation d'acide phthalique. Nous sommes arrivé à obtenir d'assez bons résultats en suivant ce mode opératoire :

On dissout, au bain-marie, 10^g de carbure dans 200^g

(¹) ГОРЧЕНТ, *Comptes rendus*, t. CXL, p. 250.

d'acide acétique cristallisable. Il est préférable de n'opérer que sur ce poids relativement faible de carbure. A cette solution acétique, maintenue d'abord à 15°, on ajoute peu à peu 15^g d'acide chromique cristallisé dissous dans 20^g d'acide acétique, étendus de 5^g d'eau; la liqueur prend rapidement la teinte verte de l'acétate de chrome. Lorsque l'addition de l'acide chromique est terminée, on chauffe la solution au bain-marie pendant quelques minutes; l'oxydation est alors complète. Après refroidissement et précipitation par un grand excès d'eau froide, on constate la présence de gouttelettes, huileuses, colorées en jaune; on reprend par l'éther ordinaire, on lave la solution étherée avec de l'eau froide, puis avec une solution de carbonate de sodium. Après dessiccation de la liqueur étherée et distillation de l'éther, on obtient une masse jaunâtre que l'on dissout dans l'alcool chaud.

Cette solution alcoolique abandonne par refroidissement des grandes aiguilles jaunes, constituées, en grande partie, par un alcool dihydroanthracénique, le dihydro- β -oxanthranol, $C^{14}H^{12}O^2$, sur lequel nous reviendrons ultérieurement (p. 54).

Quant aux eaux mères alcooliques, elles fournissent, après concentration, un produit huileux qui renferme en très grande quantité un acétone, l'hexahydroanthrone, $C^{14}H^{16}O$. Nous indiquerons dans le Chapitre suivant les procédés qui permettent d'isoler ce composé à l'état pur.

Les rendements obtenus dans l'oxydation de l'octohydrure d'anthracène au moyen de l'acide chromique furent généralement les suivants :

100^g de carbure nous ont fourni 4^g à 5^g de dihydro-oxanthranol et 50^g d'hexahydroanthrone; ce résultat nous accuse un rendement de 65 pour 100 en produits oxydés; nous pensons que les 35 pour 100 de perte sont dus à la formation probable d'acide ortho-phtalique qui est, lui-même, brûlé complètement par l'acide chromique.

Nous ferons remarquer ici que l'octohydrure d'anthracène γ , soumis à l'action oxydante de l'acide chromique, ne se comporte pas de la même manière que l'anthracène, le dihydrure d'anthracène γ , le tétrahydrure d'anthracène β , l'hexahydrure d'anthracène γ ; ces quatre carbures, en effet, dans les mêmes circonstances d'oxydation, fournissent uniquement de l'anthraquinone.

C. — *Oxydation par l'acide azotique.*

L'octohydrure d'anthracène est attaqué avec violence par l'acide azotique concentré ($D = 1,4$). Lorsqu'on met ce carbure au contact avec de l'acide azotique, on remarque aussitôt un fort dégagement de vapeurs rutilantes, accompagné d'une élévation notable de température; en même temps apparaît une coloration rouge foncé. Malgré de nombreuses tentatives, nous n'avons pu isoler aucun produit cristallisé dans la réaction.

Dans le but de modérer l'action de l'acide azotique, nous avons opéré sur le carbure dissous dans l'acide acétique cristallisable, mais le résultat a été aussi infructueux : aussi avons-nous renoncé pour l'instant à poursuivre l'étude de cette réaction.

CHAPITRE IV.

HEXAHYDROANTHRONE ET DÉRIVÉS.

Dans les pages précédentes, nous avons montré que l'octohydrure d'anthracène, oxydé au moyen de l'acide chromique, donnait naissance à deux composés oxygénés hydroanthracéniques : un acétone, $C^{14}H^{16}O$, et un alcool diatomique, $C^{14}H^{12}O^2$. Dans ce Chapitre, nous nous proposons d'étudier les propriétés de cet acétone qui, comme nous le montrerons, répond à la formule de constitution d'une hexahydroanthrone $C^6H^{10}\begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CH^2 \end{matrix} C^6H^1$, et pos-

sède la plupart des propriétés caractéristiques attribuées aux acétones; c'est ainsi que ce composé fournit par réduction l'alcool secondaire correspondant; qu'il donne une oxime, une semi-carbazone; qu'il s'unit aux aldéhydes primaires avec élimination d'une molécule d'eau; qu'il réagit enfin sur les dérivés organo-magnésiens des carbures halogénés en donnant naissance aux alcools tertiaires prévus par la théorie.



L'hexahydroanthrone s'obtient par oxydation de l'octohydrure d'anthracène au moyen de l'acide chromique (p. 29). Pour obtenir ce composé à l'état pur, nous avons employé indifféremment l'un et l'autre des deux procédés suivants :

Le premier procédé consiste à effectuer dans le vide une distillation fractionnée du produit brut, résultant de l'oxydation du carbure; cette opération permet de séparer l'hexahydroanthrone des composés qui l'accompagnent; ceux-ci sont constitués principalement par de l'octohydrure d'anthracène non oxydé et par un peu de dihydro- β -oxanthranol. Si l'on effectue cette distillation sous une pression de 25^{mm}, le carbure distillant le premier passe vers 190°; on recueille ensuite séparément la portion, bouillant entre 220°-225°, qui renferme l'acétone presque pur; si l'on arrête alors la distillation, le dihydrooxanthranol, moins volatil, reste dans le ballon. Une nouvelle distillation de la portion 220°-225° fournit l'hexahydroanthrone dans un grand état de pureté.

Le second procédé, très commode, est basé sur la propriété que possède l'hexahydroanthrone, en tant qu'acétone, de fournir soit une oxime, soit une semicarbazone; ces derniers composés sont cristallisés, assez peu solubles; il est dès lors facile de les isoler à l'état pur. Nous décri-

rons ailleurs leur mode de préparation (p. 40 et 41); or, par décomposition de l'hexahydroanthrone-oxime ou de l'hexahydroanthrone-semicarbazone au moyen des acides dilués, on obtient l'acétone lui-même tout à fait pur.

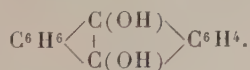
L'hexahydroanthrone, purifiée par l'un ou l'autre des procédés ci-dessus, cristallise en petites aiguilles, dures, transparentes, légèrement jaunâtres; elle fond à 45°, 5 et distille sans décomposition vers 222°-225° sous une pression de 25^{mm}.

Analyse de l'hexahydroanthrone. — Trouvé pour 100 : C = 83,75; H = 8,17. Calculé pour C¹⁴H¹⁶O : C = 84,00; H = 8,00.

L'hexahydroanthrone est très soluble dans l'éther ordinaire, l'alcool, la benzine, l'acide acétique. La vapeur d'eau ne l'entraîne que très difficilement. Elle donne une coloration rouge avec l'acide sulfurique concentré. Elle réduit le nitrate d'argent ammoniacal ainsi que la liqueur cupro-alcaline; cette réduction s'effectue lentement à la température ordinaire, très rapidement à 100°. L'hexahydroanthrone ne se combine pas au bisulfite de sodium.

1° ACTION DES AGENTS OXYDANTS.

Par oxydation, l'hexahydroanthrone est susceptible de se transformer en dihydro-β-oxanthranol,

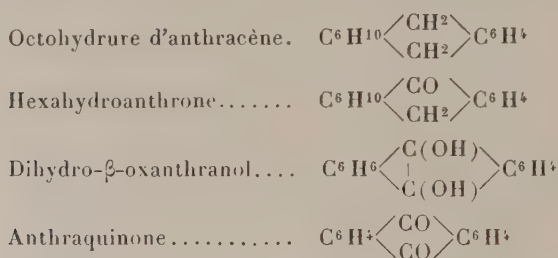


Si l'on oxyde l'hexahydroanthrone au moyen de l'acide chromique en milieu acétique et si l'on opère à la température de 100°, on constate en effet que la majeure partie du produit résultant de cette oxydation est constituée par du dihydro-β-oxanthranol, alcool diatomique obtenu antérieurement lors de l'oxydation directe de l'octohydrure d'anthracène (p. 29); on remarque également la présence

d'un peu d'anthraquinone qui, comme nous le montrerons plus loin (p. 57), résulte d'une oxydation plus profonde du dihydrooxanthranol.

Cette transformation de l'hexahydroanthrone en dihydrooxanthranol nous explique la présence simultanée de ces deux composés dans le produit brut résultant de l'oxydation directe de l'octohydrure d'anthracène; elle confirmera en outre l'exactitude de la formule que nous attribuerons au dihydro- β -oxanthranol.

Les différents composés de l'oxydation de l'octohydrure d'anthracène sont donc successivement les suivants :



Les rendements atteints dans cette transformation de l'hexahydroanthrone en dihydrooxanthranol ne dépassent guère 10 pour 100; il est vraisemblable que l'hexahydroanthrone se comporte dans l'oxydation comme l'octohydrure d'anthracène lui-même; une certaine quantité du produit doit être brûlé complètement.

2° ACTION DES AGENTS RÉDUCTEURS.

L'hexahydroanthrone présente une très grande stabilité vis-à-vis de certains agents de réduction; c'est ainsi que l'étain et l'acide chlorhydrique, la poudre de zinc et l'acide acétique sont sans action sur elle. Nous avons pu néanmoins réduire ce composé par deux procédés.

La première méthode consiste dans l'application à l'hexahydroanthrone de la réaction de MM. Sabatier et

Senderens. Si l'on effectue, en effet, l'hydrogénation catalytique à la température de 200°, on constate la formation de vapeur d'eau et production d'un carbure que nous avons reconnu être de l'octohydrure d'anthracène.

La seconde méthode est basée sur l'emploi de l'alcool absolu et du sodium comme agent de réduction; elle nous a permis de préparer l'alcool secondaire correspondant à l'hexahydroanthrone (¹).



Cet alcool s'obtient par hydrogénation de l'hexahydroanthrone au moyen de l'alcool absolu et du sodium.

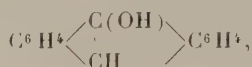
On dissout 1 partie d'hexahydroanthrone dans 10 parties d'alcool absolu; à la solution maintenue au bain-marie, on ajoute 1 partie de sodium coupé en morceaux; la liqueur, incolore, prend peu à peu une teinte brune. La réduction terminée, après addition d'eau froide, on reprend par l'éther ordinaire l'huile qui surnage. La solution étherée, lavée à l'eau à plusieurs reprises, puis séchée sur du sulfate de sodium sec, est évaporée; la masse huileuse, résultant de l'évaporation, ne tarde pas à cristalliser. Par des cristallisations répétées dans l'alcool faible, on obtient l'octohydroanthranol dans un grand état de pureté. Les rendements sont très voisins de ceux exigés par la théorie.

L'octohydroanthranol est constitué par de petites aiguilles, groupées en rosettes, légèrement jaunâtres, fusibles vers 81°-82°.

Analyse de l'octohydroanthranol. — Trouvé pour 100 : C = 82,70 et 82,90; H = 8,99 et 9,03. Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{18}\text{O}$: C = 83,16; H = 8,91.

(¹) GODCHOT, *Comptes rendus*, t. CLXII, p. 1202.

Ce composé diffère de l'anthranol ordinaire,



par la présence dans sa molécule de 8^{at} d'hydrogène au plus; il constitue donc bien l'octohydroanthranol. Ses propriétés rappellent d'ailleurs celles attribuées par von

Perger au dihydroanthranol $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \diagup \text{CH OH} \\ \diagdown \text{CH}^2 \end{array} \text{C}^6\text{H}^4$ (1).

L'octohydroanthranol est très soluble dans tous les dissolvants usuels. Il donne une coloration rouge avec l'acide picrique. Distillé, même dans le vide, cet alcool perd rapidement 1^{mol} d'eau, en donnant un carbure qui se trouve être un hexahydrure d'anthracène.

La même transformation s'effectue dans d'autres circonstances : une solution alcoolique d'octohydroanthranol, maintenue à l'ébullition en présence de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré, laisse déposer ce même hydrure par refroidissement; il en est de même si l'on chauffe l'octohydroanthranol au contact soit d'anhydride benzoïque ou acétique, soit de chlorure benzoïque ou acétique. Cette facile déshydratation explique les difficultés qui s'opposent à la préparation des éthers de cet alcool.

URÉTHANE PHÉNYLIQUE DE L'OCTOHYDROANTHRANOL

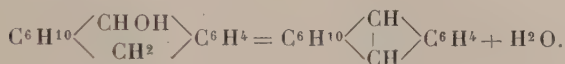
$\text{CO} \begin{array}{c} \diagup \text{NH} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \\ \diagdown \text{OC}^{14}\text{H}^{17} \end{array}$. — Cet uréthane se précipite lorsqu'à une solution d'octohydroanthranol dans l'éther de pétrole on ajoute de l'isocyanate de phényle dissous dans le même dissolvant. Par cristallisations répétées dans l'acétone, on obtient l'uréthane tout à fait pur. Il se présente alors sous la forme de belles aiguilles, incolores, fusibles vers 151°-152°.

(1) VON PERGER, *J. prakt. Chem.*, 2^e série, t. XXIII, p. 137.

Analyse de l'uréthane phénylique de l'octohydroanthranol. — Trouvé pour 100 : N = 4,53. Calculé pour $C^{24}H^{23}O^2N$: N = 4,40.



On obtient ce carbure au moyen de l'octohydroanthranol, en utilisant une des réactions de déshydratation citées plus haut :



Nous avons signalé également qu'il était possible de préparer cet hydrure en partant, soit de l'octohydrure d'anthracène monochloré ou monobromé (p. 24), soit de l'octohydroanthracène sulfonate de sodium. La déshydratation de l'octohydroanthranol par simple distillation est le procédé de préparation qui nous a procuré cet hexahydrure le plus facilement et dans le plus grand état de pureté.

L'hexahydrure d'anthracène β cristallise en petites tables, incolores, fondant vers $66^{\circ},5$; il distille sans décomposition vers 303° - 306° sous la pression ordinaire.

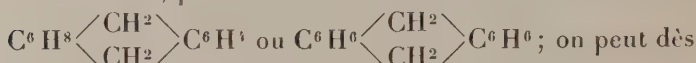
Analyse de l'hexahydrure d'anthracène β . — Trouvé pour 100 : C = 91,10 et 91,18; H = 9,12 et 9,07. Calculé pour $C^{14}H^{16}$: C = 91,30; H = 8,70.

Ce carbure ne se dissout pas dans l'eau; ses meilleurs dissolvants à chaud sont : l'alcool, l'acide acétique, la benzine. Ses solutions présentent une très belle fluorescence bleue.

Cet hexahydrure d'anthracène est l'isomère d'un hexahydrure, obtenu par Græbe et Liebermann, en hydrogénant, en tube scellé et à 250° , au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore, l'anthracène ou le dihydrure

d'anthracène (¹). Ces deux hydrocarbures présentent des propriétés très différentes.

L'hexahydrure d'anthracène de Græbe et Liebermann, fusible à 63°, possède une des deux formules suivantes :



lors l'appeler *hexahydrure d'anthracène* γ , car la liaison en γ est saturée par 2^{at} d'hydrogène. Cet hexahydrure γ perd aisément 6^{at} d'hydrogène dans diverses réactions où il donne des dérivés anthracéniques ; par exemple, l'oxydation chromique le transforme en anthraquinone ; de même, sous l'action du chlore ou du brome, il perd de l'acide chlorhydrique ou de l'acide bromhydrique en fournissant le dichloroanthracène γ ou le dibromoanthracène γ . Il se conduit comme le dihydrure d'anthracène γ ou l'anthracène.

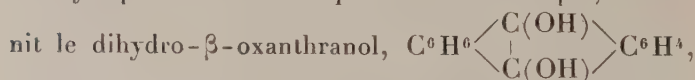
L'hexahydrure d'anthracène, obtenu par déshydratation de l'octohydroanthranol, se comporte bien différemment vis-à-vis des mêmes réactifs. Possédant la formule



précédent en le nommant *hexahydrure* β .

L'hexahydrure d'anthracène β donne, en effet, dans diverses circonstances, des dérivés hydroanthracéniques.

Oxydé par l'acide chromique en milieu acétique, il four-



composé que nous avons obtenu antérieurement par oxydation de l'octohydrure d'anthracène (p. 29) et de l'hexahydroanthrone (p. 33).

En solution acétique ou chloroformique, l'hexahydrure β fixe 2^{at} de brome ou de chlore, sans départ de HCl ou

(¹) GRÆBE et LIEBERMANN, *Lieb. Ann.*, t. VII, Suppl., p. 257.

de HBr, en donnant des composés bromés ou chlorés tels que $C^6H^{10} \begin{smallmatrix} \text{CHBr} \\ \text{CHBr} \end{smallmatrix} C^6H^4$ et $C^6H^{10} \begin{smallmatrix} \text{CHCl} \\ \text{CHCl} \end{smallmatrix} C^6H^4$. Ce dibromure et ce dichlorure d'hexahydrure d'anthracène β se trouvent être respectivement identiques avec les octohydrures d'anthracène dibromé et dichloré, préparés par nous au moyen de l'octohydrure d'anthracène et décrits précédemment (p. 22 et 26). Ce nouveau mode de formation de ces dérivés halogénés nous a permis d'être fixé sur la position des atomes de brome et de chlore dans le noyau.

3° ACTION DU BROME.

Le brome réagit, dès la température ordinaire, sur l'hexahydroanthrone en donnant naissance à un composé dibromé.



On obtient ce composé en ajoutant goutte à goutte 2^{mol} de brome à une solution sulfocarbonique ou acétique renfermant 1^{mol} d'hexahydroanthrone. On maintient la température de la liqueur à 15°; on constate un fort dégagement d'acide bromhydrique. La bromuration terminée, on obtient, après élimination du dissolvant, une masse huileuse qui, lavée à l'eau, puis à la soude diluée, est reprise par l'alcool tiède. Par refroidissement, la dibromohexahydroanthrone se dépose. Des cristallisations répétées dans l'acétone permettent de l'obtenir dans un grand état de pureté. La dibromohexahydroanthrone se présente alors sous la forme de petites tables, incolores, fusibles à 123°-124°.

Analyse de la dibromohexahydroanthrone. — Trouvé pour 100 : C = 46,91; H = 4,07; Br = 44,81.

Calculé pour $C^{11}H^{14}Br^2O$: C = 46,92; H = 3,91; Br = 44,69.

Ce dérivé dibromé est très soluble dans la plupart des dissolvants. Ses solutions ne présentent pas de fluorescence. Oxydé par l'acide chromique en milieu acétique, il fournit un peu d'anthraquinone, mais la plus grande partie du produit est brûlée complètement.

Nous signalerons ici une particularité intéressante, qui nous a semblé être générale pour tous les dérivés γ substitués de l'hexahydroanthrone. L'hexahydroanthrone, comme nous le montrerons plus loin, donne très facilement une oxime et une semicarbazone; or, la dibromohexahydroanthrone n'en fournit pas. Il résulte de ce fait que les propriétés cétoniques de l'hexahydroanthrone sont fortement atténuées lorsque les atomes d'hydrogène unis au deuxième carbone γ sont substitués par d'autres radicaux.

Cette dernière observation est d'ailleurs applicable aux dérivés de l'anthrone ordinaire tels que la dibromoanthrone, la diméthylantrone, la diphénylantrone, qui ne se combinent, ni avec l'oxyammoniaque, ni avec la semicarbazide.

4^o ACTION DE LA SEMICARBAZIDE.

L'hexahydroanthrone se combine avec la semicarbazide en donnant naissance à une semicarbazone.



— Ce composé se prépare en ajoutant 1^{mol} d'acétate de semicarbazide dissoute dans l'eau à une solution alcoolique renfermant 1^{mol} d'hexahydroanthrone. La réaction est terminée après quelques minutes d'ébullition. Par refroidissement de la solution, la semicarbazone, peu soluble, se dépose aussitôt; on la purifie en la faisant cristalliser à

nouveau dans l'alcool faible. Les rendements obtenus dans cette réaction sont quantitatifs.

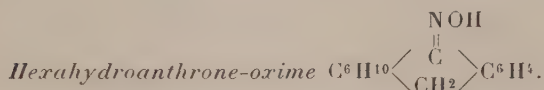
La semicarbazone de l'hexahydroanthrone cristallise en petites aiguilles très fines, légèrement jaunâtres, fusibles à 250°.

Dosage de l'azote dans l'hexahydroanthrone-semicarbazone. — Trouvé pour 100 : N = 16,45. Calculé pour $C^{15}H^{19}N^3O$: N = 16,34.

L'hexahydroanthrone-semicarbazone est très peu soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone. Traitée par l'acide sulfurique dilué à l'ébullition, elle fournit l'acétone tout à fait pur et du sulfate de semicarbazide.

5° ACTION DE L'OXYAMMONIAQUE.

L'oxyammoniaque, en solution légèrement alcaline, se combine à l'hexahydroanthrone pour donner une oxime (1).



On prépare ce composé en ajoutant 1^{mol} d'acétate d'hydroxylamine, dissoute dans l'eau, à une solution alcoolique renfermant 1^{mol} d'hexahydroanthrone; on additionne la liqueur de quelques gouttes d'une lessive alcaline. La réaction s'effectue rapidement à chaud et est terminée après 1 heure d'ébullition. On évapore à sec le mélange et l'on reprend le résidu par l'éther. Par concentration du dissolvant, l'oxime cristallise; on la purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool. Les rendements en oxime dépassent 95 pour 100.

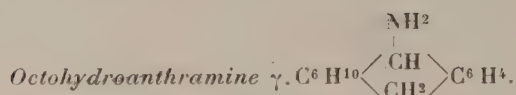
L'oxime de l'hexahydroanthrone se présente sous la forme de petites aiguilles, incolores, fusibles à 143°.

Analyse de l'hexahydroanthrone-oxime. — Trouvé

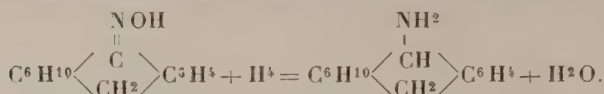
(1) GODCHOT, *Comptes rendus*, t. CXLI, p. 1028.

pour 100 : C = 78,32; H = 7,99; N = 6,25. Calculé pour $C^{14}H^{17}NO$: C = 78,13; H = 7,90; N = 6,51.

L'hexahydroanthrone-oxime est assez soluble dans l'éther, la ligroïne, peu dans l'alcool faible. Comme l'hexahydroanthrone-semicarbazone, elle peut servir à obtenir l'hexahydroanthrone tout à fait pur; il suffit de la chauffer au contact de l'acide sulfurique dilué pour régénérer l'acétone avec formation de sulfate d'hydroxylamine.



En réduisant l'oxime précédente en solution alcoolique par le sodium, on obtient l'amine correspondante



A 10^g d'hexahydroanthrone-oxime dissous dans 150^g d'alcool absolu, on ajoute peu à peu 20^g de sodium, coupé en morceaux. La réaction, vive au début, diminue rapidement d'intensité; on chauffe quelques heures au bain-marie jusqu'à complète dissolution du métal. On précipite par l'eau et l'on épuise ensuite par l'éther; la solution étherée est séchée sur du sulfate de sodium sec, puis distillée; on dissout le produit huileux restant dans l'alcool absolu et la liqueur ainsi obtenue est saturée de gaz chlorhydrique sec. Le chlorhydrate de l'amine formé cristallise peu à peu; il est purifié par des cristallisations répétées dans l'eau. Par addition de potasse en excès à une solution aqueuse de chlorhydrate, on obtient l'amine tout à fait pure.

L'octohydroanthramine γ constitue un liquide légèrement jaunâtre, bouillant vers 182° sous une pression de

12^{mm}. Elle est fortement basique : aussi se carbonate-t-elle très rapidement à l'air.

Analyse de l'octohydroanthramine γ . — Trouvé pour 100 : C = 83,61; H = 9,68; N = 6,68. Calculé pour C¹⁴H¹⁹N : C = 83,58; H = 9,45; N = 6,96.

L'octohydroanthramine γ donne avec les acides des sels bien cristallisés.

CHLORHYDRATE DE L'OCTOHYDROANTHRAMINE γ C¹⁴H¹⁷.NH².HCl. — Il se présente sous la forme de petits prismes, incolores, qui se décomposent avant de fondre vers 188°. Ce sel est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Dosage du chlore dans le chlorhydrate d'octohydroanthramine. — Trouvé pour 100 : Cl = 14,75. Calculé pour C¹⁴H²⁰NCl : Cl = 14,94.

PICRATE D'OCTOHYDROANTHRAMINE γ C¹⁴H¹⁷.NH².C⁶H⁵(OH)(NO²)². — Il cristallise en petites aiguilles, brun jaunâtre, fusibles à 212°, très solubles dans l'alcool, moins dans l'éther de pétrole.

Dosage de l'azote dans le picrate d'octohydroanthramine. — Trouvé pour 100 : N = 12,77. Calculé pour C²⁰H²⁴O⁷N⁴ : N = 12,96.



— Ce dérivé est l'amide acétique de l'octohydroanthramine; il s'obtient en soumettant à une douce température une solution d'octohydroanthramine dans l'anhydride acétique. Par refroidissement de la solution, il se précipite; on le purifie en le faisant cristalliser dans l'alcool.

L'octohydroanthramine γ constitue de belles aiguilles, incolores, très solubles dans la benzine, l'éther, le chloroforme. Il fond à 183° sans décomposition.

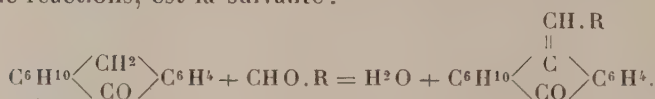
Dosage de l'azote dans l'acétyloctohydroanthramine. — Trouvé pour 100 : N = 5,98. Calculé pour C¹⁶H²¹ON : N = 5,75.

6° ACTION DE LA PHÉNYLHYDRAZINE.

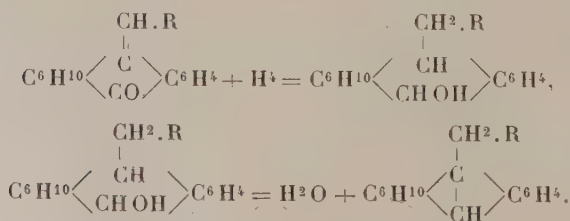
Si l'on ajoute 1^{mol} d'acétate de phénylhydrazine dissoute dans l'eau à une solution alcoolique renfermant 1^{mol} d'hexahydroanthrone, on obtient, après quelques minutes d'ébullition, un abondant dépôt cristallin. Ces cristaux, qui sont constitués vraisemblablement par le phénylhydrazone de l'hexahydroanthrone, n'ont pu être soumis à l'analyse; ils s'altèrent, en effet, très rapidement.

7° ACTION DES ALDÉHYDES AROMATIQUES.

L'hexahydroanthrone est susceptible de s'unir aux aldéhydes aromatiques, en présence des alcalis, en donnant naissance à des composés résultant de l'union de 1^{mol} d'aldéhyde et de 1^{mol} d'acétone, avec élimination de 1^{mol} d'eau. L'équation générale, représentant ce nouveau type de réactions, est la suivante :



En réduisant les composés obtenus, au moyen de l'alcool absolu et du sodium, nous avons préparé un alkyl-octohydroanthranol secondaire qui, par perte de 1^{mol} d'eau, nous a fourni un alkyl-hexahydrure d'anthracène :



Nous allons passer en revue ces différents composés.



Ce composé s'obtient en ajoutant 1^{mol} de benzylal à 1^{mol} d'hexahydroanthrone dissoute dans l'alcool à 95°; après addition de quelques gouttes d'une solution concentrée de potasse, on abandonne cette liqueur alcaline pendant plusieurs heures à la température ordinaire. Le dérivé benzyldénique, peu soluble, se dépose cristallisé; après essorage et purification des cristaux par cristallisations dans l'éther acétique, on obtient la benzyldène-hexahydroanthrone dans un grand état de pureté avec un rendement presque théorique. Elle constitue alors de belles aiguilles, prismatiques, légèrement jaunes, fusibles vers 137°-138°.

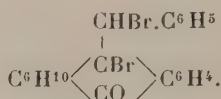
Analyse de la benzyldène-hexahydroanthrone. — Trouvé pour 100 : C = 87,40; H = 7,28. Calculé pour C²¹H²⁰O : C = 87,50; H = 6,94.

La benzyldène-hexahydroanthrone est peu soluble à chaud dans l'alcool, beaucoup plus dans l'éther acétique, la benzine, le chloroforme. Elle donne une coloration rouge avec l'acide sulfurique concentré. Elle ne fournit pas de semicarbazone, ni d'oxime. Ce dernier fait montre, une fois de plus, que l'aptitude réactionnelle du groupe CO disparaît lorsque les atomes d'hydrogène, unis au deuxième atome de carbone γ, sont substitués par d'autres radicaux (p. 40).

La benzyldène-hexahydroanthrone, préparée par nous, se trouve être le dérivé hexahydrogéné de la benzyldène-anthrone, obtenue récemment par MM. Haller et Padova, en partant de l'anthranol (1).

(1) HALLER et PADOVA, *Comptes rendus*, t. CXLI, p. 857.

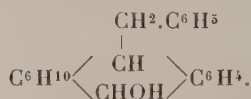
DIBROMURE DE BENZYLIDÈNE-HEXAHYDROANTHRONE



— Nous avons préparé ~~ce~~ **le** dibromure en ajoutant 1^{mol} de brome à 1^{mol} de benzylidène-~~hexahydroanthrone~~ dissoute dans le sulfure de carbone. La ~~réaction~~ terminée, après élimination du dissolvant, on obtient une ~~masse~~ cristalline qui, après lavage à l'eau, est reprise par l'alcool tiède. Par refroidissement, le dibromure se dépose; il constitue de petits prismes incolores, fusibles à 160°-161° avec décomposition.

Dosage du brome dans le dibromure de benzylidène-hexahydroanthrone. — Trouvé pour 100 : Br = 35,93. Calculé pour C²¹H²⁰OBr² : Br = 35,71.

Le dibromure de benzylidène-hexahydroanthrone est peu soluble dans l'alcool, beaucoup plus dans le chloroforme, la benzine, l'éther acétique. Il fournit une coloration jaune avec l'acide sulfurique concentré.

Benzyl-γ-octohydroanthranol secondaire

On obtient cet alcool par réduction de la benzylidène-hexahydroanthrone au moyen de l'alcool absolu et du sodium. Nous avons suivi le mode opératoire indiqué antérieurement (p. 35) lors de l'obtention de l'octohydroanthranol en partant de l'hexahydroanthrone.

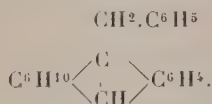
On dissout 10^g de benzylidène-hexahydroanthrone dans 350^g d'alcool absolu; à la solution maintenue en ébullition, on ajoute 10^g de sodium, coupé en morceaux; la liqueur, jaune au début, prend peu à peu une teinte

brune. La réduction terminée, après addition d'eau froide, on reprend par l'éther ordinaire l'huile qui surnage. La solution éthérée, lavée à l'eau à plusieurs reprises, puis séchée sur du sulfate de sodium sec, est évaporée; la masse huileuse, résultant de l'évaporation, cristallise peu à peu. Par des cristallisations répétées dans l'alcool faible, on obtient le benzyl- γ -octohydroanthranol tout à fait pur. Ce composé se présente sous la forme de grandes aiguilles, incolores, fusibles à 169°-170°.

Analyse du benzyl- γ -octohydroanthranol secondaire. — Trouvé pour 100 : C = 86,39; H = 8,53. Calculé pour C²¹H²⁴O : C = 86,30; H = 8,21.

Le benzyl- γ -octohydroanthranol est très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine; ses solutions ne présentent pas de fluorescence. En présence de l'acide sulfurique concentré, il fournit une coloration rouge jaunâtre. Il ne donne pas de phényl-uréthane. Distillé, même dans le vide, il perd une molécule d'eau en donnant un carbure; il se conduit ainsi comme l'octohydroanthranol lui-même (p. 35).

BENZYL- γ -HEXAHYDRURE D'ANTHRACÈNE β



— Ce carbure, qui résulte de la décomposition par la chaleur du benzyl- γ -octohydroanthranol secondaire, se prépare plus régulièrement en chauffant pendant 1 heure, à 200°, 1 partie de cet alcool avec 5 parties de bisulfate de potassium fondu. La déshydratation effectuée, on reprend le produit de la réaction par de l'éther; après évaporation, on obtient un produit sirupeux qui, soumis à une distillation fractionnée dans le vide, fournit un liquide jaune verdâtre bouillant vers 255°-258° sous une pression de 20^{mm}; celui-ci est constitué par du benzyl- γ -hexahy-

drure d'anthracène β ; il est bien caractérisé par le picrate auquel il donne naissance.

Analyse du benzyl- γ -hexahydrure d'anthracène β . — Trouvé pour 100 : C = 91,62; H = 8,25. Calculé : C = 91,96; H = 8,03.

Le benzyl- γ -hexahydrure d'anthracène β , refroidi à -20° , ne cristallise pas. L'eau ne le dissout pas; ses meilleurs dissolvants à chaud sont l'alcool, l'éther, la benzine; les solutions présentent une très belle fluorescence bleue.

Par son mode de préparation, le benzyl- γ -hexahydrure d'anthracène β est au benzyl- γ -octohydroanthranol ce que l'hexahydrure d'anthracène β est à l'octohydroanthranol lui-même.

PICRATE. — Il s'obtient en ajoutant une solution alcoolique concentrée de benzyl- γ -hexahydrure d'anthracène β à une solution alcoolique d'acide picrique. Le picrate se précipite, peu à peu, en belles aiguilles, jaunes, fusibles à 120° , solubles dans la benzine, l'acétone, la ligroïne. L'eau le décompose en régénérant le carbure et l'acide picrique. Cette combinaison picrique répond à la formule $C^{21}H^{22} + C^6H^2(OH)(NO^2)^3$.

Dosage de l'azote dans le picrate de benzyl- γ -hexahydrure d'anthracène β . — Trouvé pour 100 : N = 8,28. Calculé pour $C^{27}H^{25}O^7N^3$: N = 8,34.



Nous avons étudié également l'action sur l'hexahydroanthrone des aldéhydes anisique et cuminique.

Le composé anisolénique se prépare en suivant le mode opératoire indiqué plus haut pour l'obtention de la benzylidène-hexahydroanthrone (p. 45). On ajoute 1^{mol}

d'aldéhyde anisique à 1^{mol} d'hexahydroanthrone dissoute dans l'alcool ordinaire; après addition de quelques gouttes d'une solution concentrée de potasse, on abandonne pendant 24 heures cette liqueur alcoolique à la température ordinaire. L'anisolène-hexahydroanthrone, qui s'est précipitée peu à peu, est purifiée par plusieurs cristallisations dans l'éther acétique. Elle se présente sous la forme de petites tables, jaunâtres, fusibles à 152°, peu solubles à chaud dans l'alcool, beaucoup plus dans l'éther acétique, la benzine, le chloroforme.

Analyse de l'anisolène-hexahydroanthrone. — Trouvé pour 100 : C = 82,63; H = 6,99. Calculé pour C²²H²²O² : C = 83,05; H = 6,91.

L'anisolène-hexahydroanthrone donne une coloration rouge avec l'acide sulfurique concentré. Comme le dérivé benzyldénique, elle ne s'unit ni avec l'oxyammoniaque, ni avec la semicarbazide.



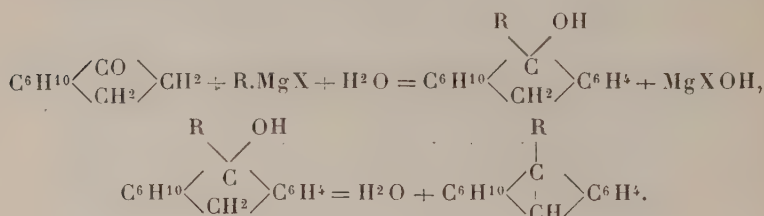
On obtient ce produit en remplaçant dans la préparation précédente l'aldéhyde anisique par l'aldéhyde cuminique. On purifie le composé obtenu par cristallisations répétées dans l'éther acétique.

La cuminidène-hexahydroanthrone constitue de petites feuilles, jaunes, fusibles vers 148°, solubles dans la benzine, l'acétone, l'éther acétique. Elle donne une coloration rouge avec l'acide sulfurique concentré.

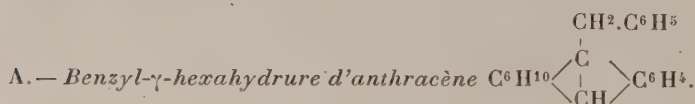
Analyse de la cuminidène-hexahydroanthrone. — Trouvé pour 100 : C = 87,12; H = 8,15. Calculé pour C²¹H²⁶O : C = 87,3; H = 7,9.

8° ACTION DES COMPOSÉS MAGNÉSIENS DES CARBURES AROMATIQUES HALOGÉNÉS.

Les dérivés magnésiens des carbures aromatiques halogénés, dont M. Grignard a indiqué les nombreuses applications, sont susceptibles de réagir sur l'hexahydroanthrone avec formation des alcools tertiaires prévus par la théorie. Toutefois ces derniers, étant peu stables, disparaissent; ils se déshydratent avec une très grande facilité en donnant naissance à des alkyls-hexahydrures d'anthracène. Ces réactions sont représentées par les deux équations générales suivantes :



Nous avons étudié l'action sur l'hexahydroanthrone du chlorure de benzylmagnésium ainsi que celle du bromure de phénylmagnésium.



Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, on place 1^g, 2 de magnésium et une solution renfermant 50^g d'éther anhydre et 6^g, 3 de chlorure de benzyle. On provoque la réaction par l'addition d'un petit cristal d'iode et l'on achève la dissolution du métal en chauffant pendant quelque temps. A cette solution étherée de chlorure de benzylmagnésium ainsi obtenue et refroidie à + 10°, on ajoute ensuite 10^g d'hexahydroanthrone dissous dans

100^g d'éther anhydre. On constate aussitôt l'apparition d'un précipité jaune rougeâtre, qui augmente si l'on maintient la liqueur à l'ébullition. On ajoute ensuite de l'eau froide, puis de l'acide chlorhydrique très dilué; on décante enfin la solution éthérée qui renferme le produit cherché. Cette solution, lavée aux alcalis étendus, est abandonnée à l'évaporation; il se sépare alors une huile jaunâtre qui se trouve être un mélange de benzyloctohydroanthranol tertiaire et de benzyl-hexahydrure d'anthracène; ce dernier accompagne toujours en très grande quantité l'alcool tertiaire qui se déshydrate en partie lors de la préparation. On achève la déshydratation par simple distillation du mélange dans le vide; on isole ainsi un produit défini liquide, bouillant vers 255°-258° sous une pression de 20^{mm}. L'analyse de ce composé montre qu'il répond à la formule d'un benzyl-hexahydrure d'anthracène.

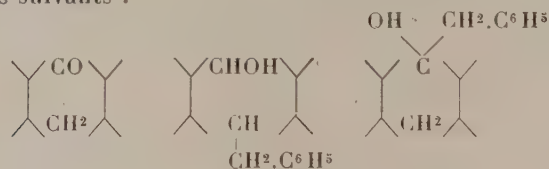
Analyse du benzyl-hexahydrure d'anthracène tertiaire. — Trouvé pour 100 : C = 91,76; H = 8,32. Calculé pour C²¹H²² : C = 91,96; H = 8,03.

Nous avons reconnu ensuite que cet hydrure était identique au benzyl-γ-hexahydrure d'anthracène, obtenu par déshydratation du benzyl-γ-octohydroanthranol secondaire (p. 47). En effet, les deux carbures, liquides tous les deux, possèdent le même point d'ébullition : 255°-258° sous 20^{mm}; ils ont la même densité à 0° : D = 1,203. La même conclusion ressort aussi de la comparaison des picrates : si l'on ajoute une solution alcoolique concentrée de benzyl-γ-hexahydrure d'anthracène tertiaire à une solution alcoolique d'acide picrique, on isole un picrate, fusible à 120°, identique en tous points avec le picrate de benzyl-γ-hexahydrure d'anthracène β secondaire, C²¹H²² + C⁶H²(OH)(NO²)³ (p. 48).

Dosage de l'azote dans le benzyl-γ-hexahydrure d'anthracène β tertiaire. — Trouvé pour 100 : N = 8,15. Calculé pour C²⁷H²⁵O⁷N³ : N = 8,34.

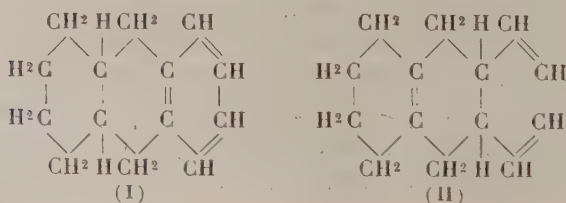
Formule de constitution de l'octohydrure d'anthracène γ . — L'identité de ces deux benzyl- γ -hexahydrures d'anthracène, obtenus par deux réactions différentes, constitue un fait auquel nous attachons une grande importance; elle nous a permis, en effet, d'être fixé sur la répartition dans la molécule des atomes d'hydrogène d'addition.

Les formules de l'hexahydroanthrone, du benzyl- γ -octohydroanthranol secondaire et du benzyl- γ -octohydroanthranol tertiaire renferment respectivement les complexes suivants :



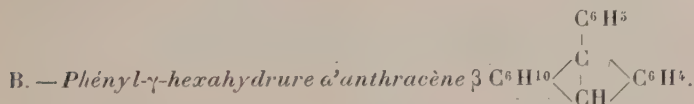
Or, nous venons de démontrer que les carbures obtenus par déshydratation des benzyl- γ -hydroanthranols secondaire et tertiaire sont identiques : il en résulte évidemment que les 6^{at} d'hydrogène d'addition fixés sur la molécule de l'anthrone sont répartis symétriquement par rapport à un plan médian horizontal, perpendiculaire au plan de la figure.

L'octohydrure d'anthracène γ , dont dérive l'hexahydroanthrone étudiée ici, doit, par conséquent, présenter cette même condition de symétrie. Or, parmi les six octohydrures d'anthracène γ prévus par la théorie, deux seulement possèdent cette condition et sont représentés par les formules de constitution :



On peut donc rechercher quelle est celle de ces deux formules qui convient pour représenter l'octohydrure d'anthracène γ , étudié dans ce Mémoire. La première paraît la plus vraisemblable. Nous avons eu, en effet, l'occasion de montrer que l'octohydrure d'anthracène, oxydé par le permanganate de potassium, fournit de l'acide orthophthalique (p. 28) : ce fait de brûler aussi facilement un noyau appartenant au groupement anthracénique, d'ordinaire si stable, nous autorise à penser que les atomes d'hydrogène d'addition sont fixés progressivement et sans interruption sur les atomes de carbone qui se succèdent dans la chaîne.

En outre, la benzine, hydrogénée à 160° au moyen du nickel, ne fournit que du cyclohexane ⁽¹⁾; la naphthaline, hydrogénée à 200° par le même procédé, donne un tétrahydrure de naphthaline, dont les 4^{at} d'hydrogène d'addition sont situés dans un seul noyau ⁽²⁾ : il semble donc en résulter qu'un noyau se sature complètement d'hydrogène avant qu'un autre commence à s'hydrogéner. Les analogies prêtent à penser qu'il en est de même avec l'anthracène : aussi croyons-nous que l'octohydrure d'anthracène possède probablement la formule (I) plutôt que la formule (II).



Ce carbure s'obtient par action du bromure de phénylmagnésium, préparé à la façon de M. Grignard, sur l'hexahydroanthrone. En suivant les indications que nous avons données (p. 50) pour l'obtention du benzyl- γ -hexahydrure d'anthracène, on isole le phényl- γ -hexahydrure

(¹) SABATIER et SENDERENS, *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 211.

(²) LEROUX, *Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 672.

d'anthracène. Ce composé est un produit huileux, jaune verdâtre, bouillant vers 235° sous une pression de 15^{mm} , ne cristallisant pas à -20° . Il est très soluble dans l'éther, la benzine; ses solutions présentent une très belle fluorescence bleue.

Analyse du phényl- γ -hexahydrure d'anthracène.

— Trouvé pour 100 : C = 92,03; H = 7,82. Calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{20}$: C = 92,31; H = 7,69.

CHAPITRE V.

DIHYDRO- β -OXANTHRANOL ET DÉRIVÉS.

Nous avons montré plus haut que l'octohydrure d'anthracène était susceptible de fournir, par oxydation au moyen de l'acide chromique, deux composés oxygénés hydroanthracéniques : un acétone, l'hexahydroanthrone, et un alcool, qui se trouve être un dihydro- β -oxanthranol. Nous étudierons ici les propriétés de ce dernier composé, ainsi que les dérivés qui s'y rattachent. Nous rappellerons auparavant que Schulze a donné le nom de *β -oxanthranol*

à l'alcool tertiaire diatomique $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \diagup \text{C(OH)} \\ \diagdown \text{C(OH)} \end{matrix} \text{C}^6\text{H}^4$,

qu'il préparait en oxydant l'anthracène au moyen du peroxyde de plomb et de l'acide acétique (¹). L'alcool que nous avons obtenu est un dérivé dihydrogéné de ce β -oxanthranol.



Nous avons isolé cet alcool parmi les produits d'oxydation de l'octohydrure d'anthracène, obtenus en oxydant ce carbure au moyen de l'acide chromique (p. 29).

Le dihydro- β -oxanthranol s'obtient également, comme

(¹) SCHULZE, *D. chem. G.*, t. XVIII, p. 3036.

nous l'avons indiqué antérieurement, en oxydant par l'acide chromique les hexahydrures d'anthracène halogénés (p. 24), l'hexahydroanthrone (p. 33); l'hexahydrure d'anthracène β (p. 38).

Quel que soit son mode d'obtention, le dihydro- β -oxanthranol se purifie par cristallisations répétées dans l'éther acétique. Il cristallise en belles aiguilles prismatiques, jaune d'or, fusibles à $158^{\circ},5$ et sublimables au-dessus de leur point de fusion.

Analyse du dihydro- β -oxanthranol. — Trouvé pour 100 : C = 79,02 et 78,96; H = 5,96 et 5,81. Calculé pour $C^{14}H^{12}O^2$: C = 79,24; H = 5,60.

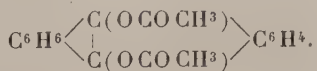
Le dihydro- β -oxanthranol se dissout facilement à chaud dans l'alcool, la benzine et ses homologues, l'éther acétique. Ses solutions virent au rouge foncé lorsqu'on y ajoute une trace d'alcali. Il donne une coloration rouge avec l'acide sulfurique. Les réactions suivantes nous ont permis de lui attribuer la formule indiquée ci-dessus.

1^o Éthérification.

A. Éthers-sels. — Le dihydro- β -oxanthranol possède deux fonctions alcooliques; il est susceptible, en effet, de donner naissance à des éthers-sels à 2^{mol} d'acides,

possédant la formule générale $C^6H^6 \begin{matrix} \diagup C(OR) \\ | \\ \diagdown C(OR) \end{matrix} C^6H^4$.

DIACÉTYL-DIHYDRO- β -OXANTHRANOL



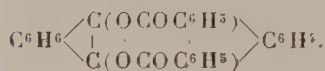
— Nous avons préparé cet éther par action de l'anhydride acétique sur le dihydro- β -oxanthranol. Le mélange de l'alcool et de l'anhydride, renfermant un excès de ce dernier, est porté à l'ébullition pendant plusieurs heures. On

lave à plusieurs reprises avec de l'eau le produit refroidi; on fait ensuite cristalliser dans l'éther acétique. Le diacétyl-dihydro- β -oxanthranol se présente en beaux cristaux, incolores, fusibles à 220° .

Analyse du diacétyl-dihydro- β -oxanthranol. — Trouvé pour 100 : C = 72,65; H = 5,69. Calculé pour $C^{18}H^{16}O^4$: C = 72,97; H = 5,40.

Ce composé est assez peu soluble à chaud dans l'alcool, beaucoup plus dans la benzine et dans l'éther acétique. Ses solutions possèdent une très belle fluorescence bleue. Il se dissout dans les lessives alcalines diluées en donnant le sel correspondant.

DIBENZOYL-DIHYDRO- β -OXANTHRANOL



— L'éther dibenzoïque a été préparé par action de l'anhydride benzoïque en excès sur le dihydro- β -oxanthranol à 175° . 5^g de dihydro-oxanthranol et 10^g d'anhydride benzoïque sont chauffés 12 heures, en tube scellé, à 175° . Le produit résultant est laissé en contact pendant 24 heures avec l'eau qui dissout l'acide benzoïque; après filtration, on reprend le résidu insoluble dans l'éther acétique chaud; par refroidissement, le dibenzoyl-dihydro- β -oxanthranol cristallise en petites aiguilles, incolores, fusibles à 255° en se décomposant partiellement.

Analyse du dibenzoyl-dihydro- β -oxanthranol. — Trouvé pour 100 : C = 79,83; H = 4,95. Calculé pour $C^{28}H^{20}O^4$: C = 80,00; H = 4,76.

Ce dérivé benzoylé est peu soluble dans l'alcool bouillant, beaucoup plus dans la benzine ou l'éther acétique.

B. Éthers-oxydes. — Nous avons cherché à préparer quelques éthers-oxydes du dihydro- β -oxanthranol. Dans ce but, nous avons appliqué à cet alcool le procédé qui avait réussi à Schulze dans l'éthérification du β -oxan-

thranol ordinaire et qui consiste à faire bouillir dans un appareil à reflux de l'oxanthranol en solution alcaline avec un iodure alcoolique ⁽¹⁾. Cette méthode ne nous a pas donné de résultats satisfaisants. Avec l'iodure d'éthyle, néanmoins, nous avons pu isoler un composé étheré, cristallisé en petites aiguilles, fusibles vers 180°, avec décomposition; la quantité trop faible de la matière obtenue n'en a pas permis l'analyse.

Dans l'espoir d'obtenir de meilleurs rendements, nous avons eu recours, mais sans plus de succès, au procédé indiqué par Kolbe pour préparer l'éther éthylphénylique et qui consiste à chauffer un mélange équimoléculaire de phénol, d'éthylsulfate de sodium et de soude caustique ⁽²⁾; ce procédé d'éthérification ne nous a fourni aucun résultat dans le cas du dihydro- β -oxanthranol.

Le β -oxanthranol de Schulze fournit donc des éthers-oxydes bien plus facilement que le dihydro- β -oxanthranol. Il existe une autre différence importante entre ces deux alcools; l'oxanthranol ordinaire s'oxyde très facilement à l'air en se transformant en anthraquinone; il n'en est pas de même du dihydro-oxanthranol qui, possédant au contraire une assez grande stabilité, ne subit cette transformation que sous l'influence de l'acide chromique ou du brome à la température de 100°.

2° Oxydation.

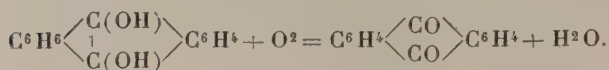
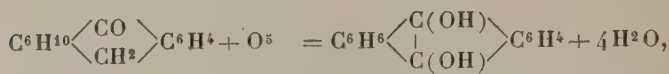
Lorsqu'on soumet le dihydro- β -oxanthranol, dissous dans l'acide acétique, à l'action oxydante et prolongée de l'acide chromique, on obtient, si l'on opère à 100°, une petite quantité d'anthraquinone.

Nous avons signalé plus haut (p. 33) que l'hexahydro-anthrone donnait par oxydation du dihydro- β -oxanthranol.

(1) SCHULZE, *D. chem. Ges.*, t. XVIII, p. 3036.

(2) KOLBE, *J. pr.*, 2^e série, t. XXVII, p. 424.

Nous pouvons donc représenter ces oxydations successives par les équations suivantes :



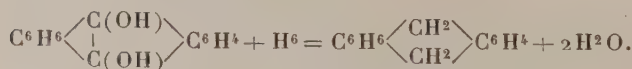
Le brome réagit également sur le dihydro-β-oxanthranol comme un agent d'oxydation : si l'on chauffe, en effet, 5^g de cet alcool avec 10^g de brome, en tube scellé, à 100°, on constate la formation d'acide bromhydrique et la production d'anthraquinone avec un rendement presque quantitatif.

3° Réduction.

Le dihydro-β-oxanthranol présente une assez grande stabilité vis-à-vis certains agents de réduction, tels que le zinc et l'acide acétique, le zinc et l'ammoniaque, l'alcool absolu et le sodium. Ces divers réducteurs sont, en effet, sans action sur lui. Il n'en est plus de même si l'on emploie l'acide iodhydrique, qui le transforme en tétrahydrure d'anthracène γ.



— On obtient cet hydrure par réduction du dihydro-β-oxanthranol au moyen de l'acide iodhydrique :



Il suffit de maintenir à l'ébullition, pendant 1 heure, 1 partie de dihydro-oxanthranol avec 4 parties d'acide iodhydrique (D = 1,7). La réaction terminée, on précipite par l'eau; on sépare le précipité qui, lavé plusieurs fois à l'eau, puis à la soude diluée, est repris ensuite par l'alcool chaud. Par refroidissement, on obtient des petites

tables, incolores, fusibles à 101°, qui constituent le tétrahydrure d'anthracène γ .

Analyse du tétrahydrure d'anthracène γ . — Trouvé pour 100 : C = 92,34; H = 8,11. Calculé pour $C^{14}H^{14}$: C = 92,30; H = 7,7.

Le tétrahydrure d'anthracène γ est très soluble dans la plupart des dissolvants usuels; ses solutions ne sont pas fluorescentes. Il est l'isomère d'un tétrahydrure d'anthracène, fusible à 89°, obtenu par nous en hydrogénant l'anthracène au moyen du nickel et que nous avons désigné sous le nom de *tétrahydrure β* (p. 14). Ces deux tétrahydrures présentent des propriétés physiques et chimiques nettement différentes.

Nous rappellerons brièvement les propriétés du tétrahydrure d'anthracène β . Ce carbure est peu soluble dans l'alcool, l'acide acétique; ses solutions présentent une superbe fluorescence bleue. Il perd aisément 4^{at} d'hydrogène dans diverses réactions où il donne des dérivés de l'anthracène; c'est ainsi que l'oxydation chromique le transforme en anthraquinone; de même, le chlore ou le brome, en réagissant sur lui, fournissent le dichloro-anthracène γ ou le dibromo-anthracène γ .

Le tétrahydrure d'anthracène γ , au contraire, est susceptible d'engendrer des composés hydroanthracéniques sous l'action des mêmes réactifs : l'oxydation chromique le transforme en dihydro- β -oxanthranol, dont il dérive; le chlore et le brome réagissent facilement sur lui, dès la température ordinaire, en donnant des produits de substitution; avec le brome, par exemple, on obtient un dérivé dibromé.

TÉTRAHYDRURE D'ANTHRACÈNE γ DIBROMÉ



— Ce composé s'obtient lorsqu'on ajoute goutte à goutte

2^{mol} de brome à 1^{mol} de tétrahydrure d'anthracène γ dissous dans le sulfure de carbone. On constate un dégagement d'acide bromhydrique; la réaction terminée, on obtient, après élimination du dissolvant, une masse cristalline qui, lavée à la soude diluée, puis à l'eau, est reprise par l'éther acétique chaud. Le dérivé dibromé se dépose cristallisé en grandes aiguilles, légèrement jaunes, fusibles à 169°.

Analyse du tétrahydrure d'anthracène γ dibromé.

— Trouvé pour 100 : C = 49,23; H = 3,63; Br = 47,22. Calculé pour C¹¹H¹²Br² : C = 49,41; H = 3,51; Br = 47,07.

Le tétrahydrure d'anthracène γ dibromé est peu soluble dans l'alcool chaud; il se dissout beaucoup plus facilement dans l'éther acétique, la benzine.

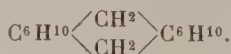
Très stable, il ne cède pas de brome à la potasse aqueuse ou alcoolique à 200°.

Oxydé par l'acide chromique en milieu acétique, il donne le dihydro- β -oxanthranol.

CHAPITRE VI.

PERHYDRURE D'ANTHRACÈNE.

Le perhydrure d'anthracène constitue le tétradécahydrure d'anthracène; il répond à la formule



Nous rappellerons que Lucas (¹), le premier, prépara ce carbure en chauffant pendant 12 heures, en tube scellé, à 250°, 1 partie d'anthracène avec 1 partie de phosphore rouge et 5 parties d'acide iodhydrique (D = 1,7).

Préparation. — Au début de ce Mémoire (p. 12), nous avons fait connaître la préparation du perhydrure d'anthracène au moyen de la réaction de MM. Sabatier et

(¹) LUCAS, *D. chem. G.*, t. XXI, p. 2510.

Senderens. Nous avons montré que l'octohydrure d'anthracène, soumis à l'action hydrogénante d'un nickel très actif, chauffé à 175° , était susceptible de fixer à nouveau 6^{at} d'hydrogène pour donner naissance au perhydrure d'anthracène. Le carbure ainsi obtenu possède les propriétés attribuées par Lucas à ce composé.

Nous avons réussi également à préparer le perhydrure d'anthracène en hydrogénant l'octohydrure d'anthracène au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge. Il suffit de chauffer pendant 12 heures, en tube scellé, 1 partie d'octohydrure avec 1 partie de phosphore rouge et 4 parties d'acide iodhydrique ($D = 1,7$), à la température de 250° .

Le perhydrure d'anthracène, purifié par cristallisations répétées dans l'alcool, cristallise en petites tables, incolores, fusibles à 88° et bouillant à 270° sans décomposition sous la pression ordinaire.

Analyse du perhydrure d'anthracène. — Trouvé pour 100 : $C = 87,37$; $H = 12,52$. Calculé pour $C^{14}H^{24}$; $C = 87,50$; $H = 12,50$.

En utilisant l'un ou l'autre des deux procédés d'obtention du perhydrure d'anthracène que nous venons d'indiquer, nous avons eu l'occasion de constater la formation d'un carbure liquide, signalé également par Lucas dans l'hydrogénation directe de l'anthracène. Il ne nous a pas été permis jusqu'ici d'isoler ce carbure liquide à l'état de pureté absolue; nous ajouterons cependant que la portion de ce carbure, distillant entre 145° - 150° sous une pression de 15^{mm} , nous a donné à l'analyse des chiffres très voisins de ceux correspondant à la formule d'un dodécahydrure d'anthracène, $C^{14}H^{22}$.

Analyse du carbure liquide (145° - 150° sous 15^{mm}). — Trouvé pour 100 : $C = 89,20$; $H = 10,97$. Calculé pour $C^{14}H^{22}$: $C = 88,47$; $H = 11,54$.

Il est vraisemblable que ce carbure liquide renferme en

dissolution, comme impurité, une petite quantité d'octohydrure d'anthracène.

Propriétés. — Nous avons retrouvé pour le perhydrure d'anthracène la plupart des propriétés que Lucas avait attribuées à ce composé. Le perhydrure d'anthracène est assez soluble à chaud dans l'alcool, la benzine, l'acide acétique. Ses solutions ne présentent pas de fluorescence. La vapeur d'eau l'entraîne assez facilement. Il ne se combine pas à l'acide picrique. Le perhydrure d'anthracène est doué d'une très grande stabilité vis-à-vis les halogènes ; le brome, par exemple, n'a aucune action sur lui, même à 100°, en présence d'iode. Le perhydrure d'anthracène ne se comporte donc pas, vis-à-vis le brome, comme les autres hydrures d'anthracène ; nous avons montré, en effet, que ceux-ci fournissaient très facilement des dérivés bromés substitués. Nous avons constaté au contraire que le perhydrure d'anthracène ne présentait aucune stabilité vis-à-vis les agents oxydants tels que l'acide chromique ou le permanganate de potassium. Lorsqu'on oxyde le perhydrure d'anthracène au moyen de l'acide chromique en milieu acétique, on n'obtient aucun produit d'oxydation : le carbure est brûlé complètement sans qu'il nous ait été possible d'isoler aucun produit intermédiaire. On constate le même phénomène lorsqu'on utilise le permanganate de potassium comme agent d'oxydation. Ce dernier fait s'accorde avec l'observation que nous avons faite au sujet de l'octohydrure d'anthracène. Nous avons montré que ce dernier carbure se transformait partiellement par oxydation en acide orthophtalique, et nous avons attribué ce résultat à la présence dans la molécule anthracénique des atomes d'hydrogène d'addition. Dans le cas du perhydrure d'anthracène, carbure plus riche en hydrogène, il n'est pas surprenant que l'oxydation de la molécule se produise plus facilement encore et ne s'arrête qu'après avoir brûlé complètement les trois noyaux.

CONCLUSIONS.

I. Au début de ce travail, nous avons montré que la réaction de MM. Sabatier et Senderens, appliquée à l'anthracène, pouvait servir à la préparation de certains hydrures d'anthracène.

Nous avons établi qu'il était possible d'obtenir différents hydrures d'anthracène en faisant varier, dans la préparation, les conditions de température et la vitesse de l'hydrogène.

Nous avons pu préparer ainsi le tétrahydrure d'anthracène β , l'octohydrure d'anthracène γ , le perhydrure d'anthracène.

Nous avons étudié successivement ces hydrures; l'octohydrure d'anthracène particulièrement, par son aptitude réactionnelle vis-à-vis certains agents, a pu nous servir de matière première pour l'obtention de nombreux dérivés hydroanthracéniques halogénés, sulfonés, aminés, oxygénés, etc.

Entre autres réactions, nous avons établi que l'octohydrure d'anthracène était susceptible de fournir, par oxydation au moyen de l'acide chromique, deux composés oxygénés hydroanthracéniques, un acétone, l'hexahydroanthrone, et un alcool; le dihydro- β -oxanthranol.

Nous avons ensuite montré que l'hexahydroanthrone possède la plupart des propriétés caractéristiques attribuées aux acétones; c'est ainsi qu'elle nous a fourni par réduction l'alcool secondaire correspondant, qu'elle nous a donné une oxime avec l'oxyammoniaque, une semicarbazone avec la semicarbazide, qu'elle s'unit aux aldéhydes primaires avec élimination de 1^{mol} d'eau, qu'elle réagit enfin sur les dérivés organomagnésiens des carbures halogénés en donnant naissance, sinon aux alcools tertiaires prévus par la théorie, du moins aux carbures qui dérivent de ces alcools par perte de 1^{mol} d'eau.

L'étude des propriétés de l'hexahydroanthrone et de ses dérivés nous a fourni des renseignements précieux sur la position des atomes d'hydrogène d'addition fixés sur la molécule anthracénique : nous avons établi que ces atomes d'hydrogène étaient en effet répartis dans la molécule symétriquement par rapport à un plan médian horizontal, perpendiculaire au plan de la figure. Cette condition de symétrie nous a permis de restreindre à deux seulement le nombre des formules possibles pour l'octohydrure d'anthracène. Par d'autres observations, nous avons montré que l'une de ces deux formules nous paraissait plus vraisemblable que l'autre.

Nous avons ensuite étudié le dihydro- β -oxanthranol qui, par réduction, nous a fourni un tétrahydrure d'anthracène γ .

Les difficultés que nous avons rencontrées dans la préparation du perhydrure d'anthracène ne nous ont pas permis d'augmenter beaucoup les connaissances acquises sur ce carbure ; néanmoins, nous avons pu faire voir combien ses propriétés sont différentes de celles des autres hydrures d'anthracène.

II. Les principaux corps préparés au cours de ces recherches sont les suivants :

Le tétrahydrure d'anthracène β , l'octohydrure d'anthracène γ , l'hexahydroanthrone, l'octohydroanthranol, l'octohydroanthramine, l'hexahydrure d'anthracène β , l'hexahydroanthrone-oxime, le dihydro- β -oxanthranol, le tétrahydrure d'anthracène γ , la benzylidène-hexahydroanthrone, le benzyl- γ -hexahydrure d'anthracène, etc.

Nous avons réalisé également la préparation du perhydrure d'anthracène par de nouveaux procédés.

III. L'ensemble des résultats obtenus au cours de nos recherches sur les hydrures d'anthracène, nous permet de faire les remarques suivantes.

D'une façon générale, les composés hydroanthracé-

niques diffèrent notablement des composés anthracéniques; les différences de propriétés physiques sont surtout très accentuées. Le point de fusion ainsi que le point d'ébullition des hydroanthracènes sont fortement abaissés; leur solubilité dans la plupart des dissolvants est bien plus grande.

Les différentes réactions envisagées nous ont montré que dans les hydrures d'anthracène, le perhydrure excepté, les atomes d'hydrogène situés aux positions γ sont très facilement substituables par d'autres radicaux tels que Cl, Br, So^3H , AzH^2 ; on n'obtient dans tous les cas que des composés γ substitués.

Nous avons enfin signalé que l'attaque des hydrures d'anthracène par les agents d'oxydation se produit d'autant plus vivement que le carbure est plus riche en hydrogène: c'est ainsi qu'elle peut aller jusqu'à brûler complètement la molécule dans le cas du perhydrure d'anthracène. Nous rappellerons, au contraire, combien est grande la stabilité de l'anthracène et de l'anthraquinone dans les mêmes circonstances d'oxydation.

Nous ajouterons que si les oxanthranols, appartenant à la série anthracénique, s'oxydent rapidement à l'air en donnant de l'anthraquinone, il en est tout autrement de l'hexahydroanthrone, de l'octohydroanthranol et du dihydro- β -oxanthranol; ces composés oxygénés hydroanthracéniques sont, en effet, doués d'une assez grande stabilité.

Nous ferons en outre remarquer que jusqu'ici l'anthrone elle-même n'a pu être préparée; les différents composés anthroniques que l'on connaît, tels que la dichloroanthrone, la diméthylanthrone, la benzylidèneanthrone, sont obtenus en partant de l'anthranol, alcool qui semble se comporter dans diverses circonstances comme possédant la formule tautomère d'un acétone, l'anthrone ordinaire. Quoi qu'il en soit, l'existence dans

la série anthracénique de l'anthrone véritable est demeurée jusqu'ici hypothétique. Ayant réussi à préparer le dérivé hexahydrogéné de cette anthrone, il en résulte que l'hypothèse du groupement anthronique, émise par Liebermann et Lindemann pour la série anthracénique, devient au contraire une réalité dans le cas de la série hydroanthracénique.

Nombreuses sont donc les différences existant entre les composés anthracéniques et hydroanthracéniques.

Vu et approuvé :

Paris, le 25 janvier 1907.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 25 janvier 1907.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Osmose.

Vu et approuvé :

Paris, le 25 janvier 1907.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL,

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 25 janvier 1907.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

